

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/016610

International filing date: 09 November 2004 (09.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-060440
Filing date: 04 March 2004 (04.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP2004/016610

09.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 4 日
Date of Application:

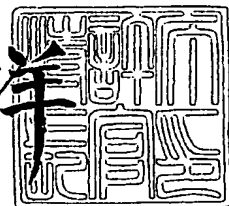
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 6 0 4 4 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 6 0 4 4 0]

出 願 人 日 立 金 属 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 0 4 0 6 3

【書類名】 特許願
【整理番号】 S003A09
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C22C 37/04
F01N 7/16
F02B 39/00

【発明者】
【住所又は居所】 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘 1 1 番地 日立金属株式会社素材研究所内
【氏名】 五十嵐 芳夫

【発明者】
【住所又は居所】 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘 1 1 番地 日立金属株式会社素材研究所内
【氏名】 遠藤 誠一

【発明者】
【住所又は居所】 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘 1 1 番地 日立金属株式会社素材研究所内
【氏名】 三宅 正浩

【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県熊谷市三ヶ尻 5 2 0 0 番地 日立金属株式会社先端エレクトロニクス研究所内
【氏名】 川田 常宏

【特許出願人】
【識別番号】 000005083
【氏名又は名称】 日立金属株式会社
【代表者】 本多 義弘

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 010375
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

黒鉛を含有する鋳鉄において、黒鉛と基地組織との境界部にWが濃化した中間層を有することを特徴とする耐熱鋳鉄。

【請求項 2】

前記耐熱鋳鉄は、黒鉛と基地組織との境界部にSiが濃化した中間層を有することを特徴とする請求項 1 に記載の耐熱鋳鉄。

【請求項 3】

前記耐熱鋳鉄は、FE-TEM・EDS（エネルギー分散型X線分析法）による基地中のWの質量比(A)と前記中間層のWの質量比(B)との比が、 $(B)/(A) : 1.1$ 以上であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の耐熱鋳鉄。

【請求項 4】

前記耐熱鋳鉄は、FE-TEM・EDS（エネルギー分散型X線分析法）による基地中のSiの質量比(C)と前記中間層のSiの質量比(D)との比が、 $(D)/(C) : 1.1$ 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 の何れかに記載の耐熱鋳鉄。

【請求項 5】

黒鉛を含有する鋳鉄において、黒鉛と基地組織との境界部にWを含む炭化物を有する黒鉛が存在し、前記黒鉛数が、 1mm^2 当たりの総黒鉛数の5%以上であることを特徴とする耐熱鋳鉄。

【請求項 6】

前記耐熱鋳鉄は、前記黒鉛において、Wを含む炭化物が、黒鉛の単位表面積当たりに、該炭化物数で 1×10^4 個/ mm^2 以上、および/または該炭化物面積率で1%以上であることを特徴とする請求項 5 に記載の耐熱鋳鉄。

【請求項 7】

前記耐熱鋳鉄は、質量比で、W:15%以下(0を含まず)含んでなることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 の何れかに記載の耐熱鋳鉄。

【請求項 8】

黒鉛を含有する鋳鉄において、質量比で、C:1.5~4.5%、Si:2.0~5.5%、Mn:3%以下、W:15%以下(0を含まず)、黒鉛球状化元素:1.0%以下、残部実質的にFeおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする耐熱鋳鉄。

【請求項 9】

前記耐熱鋳鉄は、さらに質量比で、Mo:5%以下を含有することを特徴とする請求項 8 に記載の耐熱鋳鉄。

【請求項 10】

前記耐熱鋳鉄は、さらに質量比で、Cu:6%以下を含有することを特徴とする請求項 8 または請求項 9 に記載の耐熱鋳鉄。

【請求項 11】

前記耐熱鋳鉄は、さらに質量比で、Co:5%以下を含有することを特徴とする請求項 8 乃至請求項 10 の何れかに記載の耐熱鋳鉄。

【請求項 12】

前記耐熱鋳鉄は、質量比で、 $Si + (2/7)W \leq 8$ であることを特徴とする請求項 8 乃至請求項 11 の何れかに記載の耐熱鋳鉄。

【請求項 13】

前記耐熱鋳鉄は、さらに質量比で、Nb:1.0%以下および/またはB:0.05%以下を含有することを特徴とする請求項 8 乃至請求項 12 の何れかに記載の耐熱鋳鉄。

【請求項 14】

前記耐熱鋳鉄は30℃から3℃/minで昇温したときのAc1変態点が、840℃以上であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 13 の何れかに記載の耐熱鋳鉄。

【請求項 15】

前記耐熱鋳鉄は、800℃の大気雰囲気中に200時間保持した酸化減量が、61mg/

cm^2 以下であることを特徴とする請求項1乃至請求項14の何れかに記載の耐熱鋳鉄。

【請求項16】

前記耐熱鋳鉄は、加熱上限温度840℃、温度振幅690℃、拘束率0.25で加熱冷却する熱疲労試験での熱き裂寿命が、700サイクル以上であることを特徴とする請求項1乃至請求項15の何れかに記載の耐熱鋳鉄。

【請求項17】

前記請求項1乃至請求項16の何れかに記載の耐熱鋳鉄からなることを特徴とする排気系部品。

【請求項18】

前記排気系部品が、エキゾーストマニホルド、ターボチャージャーハウジング、ターボチャージャーハウジング一体エキゾーストマニホルド、触媒ケース、触媒ケース一体エキゾーストマニホルド、またはエキゾーストアウトレットであることを特徴とする請求項17に記載の排気系部品。

【書類名】明細書

【発明の名称】耐熱鋳鉄およびそれからなる排気系部品

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐酸化性や耐熱き裂性が要求される耐熱鋳鉄に関し、例えば自動車エンジン用のターボチャージャーハウジング、エキゾーストマニホールド、触媒ケース等の排気系部品に好適な耐熱鋳鉄に関する。

【背景技術】

【0002】

例えば、自動車エンジン用のターボチャージャーハウジング、エキゾーストマニホールド、触媒ケースなどの排気系部品は、その部品内を通過する排気ガスにより繰り返し高温に曝され、またエンジンからの排気ガスに含まれる硫酸化物、窒素酸化物などの酸化物に直接曝されるなど過酷な環境下で使用されることから、耐酸化性、耐熱き裂性などの耐熱性を向上して、高い耐久性と長い寿命を確保することが要求されている。そこで従来の排気系部品には、その構成材料として鋳造性や被削性が良く製造が容易で安価なSiを質量比で約4%含有する高Siフェライト系球状黒鉛鋳鉄が用いられている。

【0003】

ところで近年、自動車エンジンの高性能化および自動車の燃費向上や排気ガス規制の強化にともない、排気ガスの温度が上昇し、排気系部品の温度が800℃を超えることも珍しくなく、排気系部品にはより一層の耐酸化性、耐熱き裂性などの耐熱性が要求されてきている。そこで従来の高Siフェライト系球状黒鉛鋳鉄に、さらにMoなどを含有して基地組織を強化して高温強度を向上するなど、高温での物性を改善するための種々の改良が検討されている。

【0004】

本出願人も、基地組織がフェライト相主体の耐熱球状黒鉛鋳鉄として、重量比でC: 2.7~3.2%、Si: 4.4~5.0%、Mn: 0.6%以下、Cr: 0.5~1.0%、Ni: 0.1~1.0%、Mo: 1.0%以下、黒鉛球状化剤: 0.1%以下、残部を実質的にFeとすることで、Siの増量およびCr、Niの限定添加の効果により、150~800℃での繰り返し熱負荷を受ける環境下での耐酸化性、耐熱き裂性を向上し、自動車エンジン用のターボチャージャーハウジング、エキゾーストマニホールドなどの排気系部品に適用できる耐熱球状黒鉛鋳鉄を開示している（例えば、特許文献1参照）。

【0005】

また、フェライト系球状黒鉛鋳鉄の高温物性の改善として、重量%で、C: 3.1~4.0%、Si: 3.6~4.6%、Mo: 0.3~1.0%、V: 0.1~1.0%、Mn: 0.15~1.6%、Mg: 0.02~0.10%、残部をFe及び不可避不純物として、SiとMoをベースにVおよびMnを添加して、高温強度、耐熱変形性、耐熱疲労性を改善することで、室温から高温領域（800~900℃近傍）までの引張強さと耐力の向上を狙ったフェライト系球状黒鉛鋳鉄の開示がある（特許文献2参照）。

【0006】

さらに、球状黒鉛鋳鉄の中温度域での物性の改善として、重量%で、C: 2.7%~4.2%、Si: 3.5%~5.2%、Mn: 1.0%以下、S: 0.03%以下、Mg: 0.02~0.15%、または、Mgを少なくとも0.02%含み、Mg、Ca、希土類元素の少なくとも1種以上: 0.02~0.15%、As: 0.03~0.20%、残部: Feおよび不可避不純物とすることで、400℃付近での中温脆化域における延性を改善でき、または、さらに基地強化成分としてCr、Mo、W、Ti、Vの少なくとも1種以上: 1%以下を含有することで高温強度を改善でき、黒鉛化促進元素であるNi、Cuの少なくとも1種以上: 3%以下を含有することで炭化物を抑制して延性を向上できるとする球状黒鉛鋳鉄の開示がある（特許文献3参照）。

【0007】

【特許文献1】特開平9-87796号公報

【特許文献2】特開2002-339033号公報

【特許文献3】特開平10-195587号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上述したように、自動車エンジンの高性能化および自動車の燃費向上や排気ガス規制の強化に伴う排気ガス温度の上昇に対して、排気系部品には耐酸化性や耐熱き裂性などの耐熱性をより一層向上することが求められ、しかも同時に製造コストを安価に維持することが要求されている。従来の高Siフェライト系球状黒鉛鋳鉄は、铸造性や被削性に優れ製造が容易でまた低コストに得ることが可能であるが、耐酸化性、耐熱き裂性など耐熱性に限界があり、排気系部品の温度が800℃を超えるような排気ガスの高温化に対応することができない。

【0009】

特許文献1に開示の耐熱球状黒鉛鋳鉄は、Siを増量し、CrおよびNiを限定して含有しているのである程度の耐酸化性、耐熱き裂性の改善効果が得られ、排気系部品の温度が800℃までの繰り返し熱負荷を受ける環境下での排気系部品には利用できる。しかし、排気ガス温度が上昇し排気系部品の温度が常温から800℃を超える温度まで繰り返し加熱冷却される条件下での耐酸化性、耐熱き裂性は必ずしも十分とはいえない。

【0010】

また、特許文献2に記載されたフェライト系球状黒鉛鋳鉄は、高温時のフェライト系球状黒鉛鋳鉄の強度を向上させるために、SiとMoをベースとしたMo添加高Si球状黒鉛鋳鉄にVとMnを添加して、Vにより共晶セル粒界付近に高融点の微細炭化物を析出し、粒界ポテンシャルの向上と高温時にパーライト組織の分解を阻止する作用と、Mnによりパーライト組織の析出を促進させて引張強さや耐力の向上を導く作用とにより、高温強度、特に高温耐力又は高温比例限を向上させることで、伸び（膨張）または縮み（収縮）が拘束された状態で加熱冷却により発生する熱変形を抑えて耐熱変形性を向上し、初期クラックまでの寿命を増大させることで耐熱疲労性を向上することを主眼としている。

【0011】

一方、耐酸化性については、従来材とほぼ同等であり耐酸化性はSi含有量に依存するとの記載や、排気系部品等の表面に生成される酸化膜の量はSi含有量が多いほど少なくなり、酸化膜のき裂に起因する貫通き裂の発生が抑制され寿命向上に寄与するとの記載があることから、耐酸化性はSi含有量で決定されると解される。しかしながら、特許文献2のフェライト系球状黒鉛鋳鉄は、Siを上限で4.6%と従来の高Siフェライト系球状黒鉛鋳鉄と同程度しか含有しないことや、Vは800℃以上の温度では耐酸化性を悪化させるといわれていることから、該フェライト系球状黒鉛鋳鉄は高温強度、特に高温耐力の向上により耐熱変形性と耐熱疲労性の改善はできても、排気系部品の温度が800℃を超えるような環境下での耐酸化性については十分とはいえず、酸化に起因して耐久性や寿命を確保できないという問題があった。また鋳鉄にVを含有すると、炭化物の析出やパーライト化の促進により靱性や延性の低下のみならず、ひけ性の増大などにより铸造性が悪化したり、また被削性が劣化するなどの問題がある。

【0012】

また、特許文献3に記載された球状黒鉛鋳鉄では、メカニズムは未だ必ずしも明らかではないとしながらも、Asの添加により、結晶粒界へ偏析して中温脆化を発現すると考えられる黒鉛球状化に与かった以外の余剰MgとAsが結合してMgの脆化挙動を阻止し、あるいはMgと結合した後の余剰のAsが結晶粒どうしの結合状態を改善して、中温脆性の緩和および／または抑制効果を発揮するとの考えにもとづき、Asを0.03~0.20重量%添加することで、400℃付近での中温脆化域における延性に優れた球状黒鉛鋳鉄を提供できるとしている。また、基地強化成分としてCr、Mo、W、Ti、V、Ni、Cuを含有することで、基地中のFeと置換固溶または一部が炭化物を形成し、あるいは黒鉛化促進により炭化物形成を抑制するなど、基地組織が強化改良され、また、Asと

基地強化成分は相互干渉がないので、Asにより中温延性を保ちながら、高温強度を向上できるので、中温脆化域をはさんだ低温と高温領域の間を繰り返し加熱冷却される場合の熱疲労寿命に優れているとしている。さらに、エキゾーストマニホールドは中温脆化領域をはさむ低温領域と高温領域の間を繰り返し加熱冷却されるため、中温脆化が発生すると、熱疲労き裂が発生し易く、またその進展も速いが、特許文献3に記載のエキゾーストマニホールドは、上述の球状黒鉛鑄鉄からなるので中温延性に優れ、熱疲労き裂に対して優れた耐久性を有するとしている。また、鑄造工程のうち、溶解は一般の溶解法と異なることなく、通常の溶解法を採用することができ、安価で中温延性に優れた鑄鉄を容易に得ることができるとしている。

【0013】

しかしながら、Asの含有は700℃以上での耐酸化性を損なうおそれがある。また、Cr、Mo、W、Ti、Vの少なくとも1種以上を1.0%以下とした場合、Tiは球状化率を低下させる場合があり、Vは800℃を超える温度では耐酸化性を劣化させるなど、これらCr、Mo、W、Ti、Vのなかから、元素の選択と、その含有量とを適切に制御しなければ、高温強度の向上効果を得ることは難しい。したがって、特許文献3に記載の球状黒鉛鑄鉄は、中温延性は確保できても、排気系部品の温度が800℃を超えるような環境下での耐酸化性については十分といえず、酸化に起因して耐久性や寿命を確保できないという問題があった。

【0014】

また、特許文献3に記載の球状黒鉛鑄鉄は、微量でも猛毒で人体や環境に対して極めて有害な物質である砒素(As)を含有することを必須条件としているため、例えば実験レベルでも、特に溶解から鑄込み工程において作業者の被毒を防止して安全を確保するために特別な設備を必要とし、また設備の修理やメンテナンスにおいても、例えば溶解の集塵ダクトなどに付着した砒素化合物からの被毒対策や除去・洗浄といった手間が必要になる。さらに、最終製品に砒素を含有するので、製造工程に留まらず、廃棄・リサイクル処理など製品ライフサイクル全体を通して、自然界に放出、流出、溶出などして環境汚染とその拡散を生じないよう環境負荷への配慮も必要となる。このように砒素(As)の取り扱いには、工業的に重大な解決すべき課題を含んでいるため、球状黒鉛鑄鉄にAsを添加することは安全上の観点で問題があった。

【0015】

また、上述のような従来技術の問題点のほかに、従来の高Siフェライト系球状黒鉛鑄鉄では、フェライト相とパーライト相からなる基地組織が、オーステナイト相へ変化するフェライト-オーステナイト変態温度(以下、「Ac1変態点」という)が800℃前後と低いため、例えば、排気系部品の一部分の温度が800℃以上に昇温されると、この部分はAc1変態点を超え、オーステナイトの線膨張係数がフェライトのそれよりも大きいので、この部分は、急激な膨張を生じ、膨張率の差によって歪を生じる。またエンジンの停止など排気系部品の冷却により降温する場合も同様に、オーステナイト-フェライト変態温度(Ar1変態点)を通過するので膨張率の差によって歪を生じる。高Siフェライト系球状黒鉛鑄鉄ではこの相変態による膨張収縮により大きな変形を生じる。この際、排気系部品は、ほかの部材とボルト締結などで拘束されているので、変形は内部歪としても排気系部品に負荷を与える。また、Ac1変態点、Ar1変態点を上下することで、2次黒鉛の析出が起り、成長率が大きくなって不可逆な膨張を生じるので大きな変形を生じる。一方、排気系部品は、高温の環境下で、硫酸化物、窒素酸化物などの酸化物を含む酸化性の排気ガスに直接曝されるので材料表面の酸化が進行して表面に酸化膜を形成しやすい。形成した酸化膜に、上述したAc1変態点をまたいで、あるいはAc1変態点を超えるほどではないにしろ室温からAc1変態点の付近までの加熱冷却によって生ずる膨張収縮による変形や内部歪が作用すると、酸化膜と部材内部の基地組織との熱膨張差に起因して、酸化膜を起点に微小き裂が発生する。一旦、き裂が発生すると、排気ガスがき裂を通して部材の内部に侵入して酸化(以下、「内部酸化」という)を進行、拡大して、さらにき裂が成長、進展するため貫通き裂に至ると考えられている。このように高温での酸

化とき裂とは密接な関係をもっており、両者が排気系部品の耐熱性、耐久性、寿命等に大きな影響を及ぼし、かつ排気系部品のそれらの特性が決定される。一般に、Siを約4%含有する高Siフェライト系球状黒鉛鑄鉄は、普通の球状黒鉛鑄鉄に比べ、Ac1変態点が高く、耐酸化性は高いといわれているが、800℃以上に昇温されると、Ac1変態点を超え、また酸化も進行しやすくなるため、耐酸化性、耐熱き裂性が不足して、寿命が短いという問題があった。

【0016】

このため排気系部品の温度が800℃を超える場合には、耐酸化性、耐熱き裂性など耐熱性に限界がある従来の高Siフェライト系球状黒鉛鑄鉄に替えて、より耐熱性に優れた質量比で、Niを18~35%程度含有したFCDA-NiCr20 2 (通称ニレジストD2)やFCDA-NiSiCr35 5 2 (通称ニレジストD5S)などのオーステナイト系球状黒鉛鑄鉄、あるいはCrを18%以上含有したフェライト系、またはCrを18%以上、Niを8%以上含有したオーステナイト系のステンレス鑄鋼を用いて排気系部品の製作しているのが現状である。

【0017】

しかし、排気ガスの高温化に対応が可能なオーステナイト系球状黒鉛鑄鉄やステンレス鑄鋼からなる排気系部品は、含有するNiやCrが高価であり原材料費が高くなるという問題がある。また、オーステナイト系球状黒鉛鑄鉄やステンレス鑄鋼は、材料の融点が高いことに起因して、溶解温度を高くしなければならず溶解費が上昇するほか、高融点のため湯流れ性が低く、鑄造性が悪いので鑄造時に引け巣や湯廻り不良等の鑄造欠陥が発生しやすいなど鑄造時の製造歩留りが低い。これを解決して高歩留まりで排気系部品の製造するには、難易度の高い鑄造技術や特別な生産設備が必要となる。加えて、多量に含有するCrなどにより粗大な炭化物ができやすく、この炭化物により被削性が劣り機械加工での生産効率が低く、難易度の高い加工技術が必要となるなど加工費が上昇する。このようにオーステナイト系球状黒鉛鑄鉄やステンレス鑄鋼を用いて排気系部品の製造する場合、原材料そのものが高価なことに加え、鑄造性や被削性の悪さに起因して生産性が低く、これを解決するために特別な製造技術や生産設備が必要となるなど、製造コストが増加し、排気系部品が著しく高価なものになるという問題点があった。

【0018】

本発明は、上記した実情に鑑みてなされたもので、その目的は、耐酸化性、耐熱き裂性に優れ、耐熱性を要求される、例えば自動車エンジン用の排気系部品の、安価にかつ容易に製造することが可能な耐熱鑄鉄を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0019】

耐熱性の要求される鑄鉄製部品においては、耐酸化性、耐熱き裂性を向上し、かつ常温の伸び、高温強度といった性能もバランスよく向上することが必要である。この中でも耐酸化性は、上述したとおり高温での酸化とき裂が密接な関係にあることから、耐熱き裂性に大きく影響するため、最も重要な特性である。

【0020】

一般に、片状の黒鉛を有するねずみ鑄鉄(片状黒鉛鑄鉄)での高温における内部酸化は、酸化性のガスが片状の黒鉛片に沿って内部に侵入して酸化物を形成し、この酸化物の比容積が基地組織の比容積よりも大きいため、基地組織にき裂を生じさせ、新しく生じたき裂を通して酸化性ガスが部材の内部に侵入してさらに基地の酸化を助長して内部酸化を進行、拡大していくといわれている。そして、従来より内部酸化を抑制するために、以下のような提案がなされている。

(1) 連続性をもつ片状黒鉛の球状化、黒鉛の微細化、黒鉛面積率の減少などにより、黒鉛を独立分離して、酸化性ガスの侵入と酸化の進行とを抑制する。

(2) Siを4~5%含有して基地組織をシリコフェライトとし、Ac1変態点を上昇する。

(3) 炭化物安定元素であるCr、Mn、Mo、Vなどを添加して、基地組織の固溶強化

、あるいはパーライトやセメンタイトを安定化して分解を防止する。
しかし、何れの提案も、部材の温度が800℃を超えるような環境下での内部酸化や熱き裂の抑制については満足できるものではなかった。

【0021】

本発明者らは、内部酸化とき裂の起点となり、またその進行、拡大に関与する黒鉛に着目し、鑄鉄の耐酸化性、耐熱き裂性を改善するには、黒鉛そのものの酸化を抑制することが重要と考えた。すなわち、黒鉛に起因する酸化の抑制手段としては、上述(1)に記載した黒鉛形状や分布状態を改善することでもある程度の効果が期待されるが、酸化性のガスが内部に侵入して黒鉛と接触すれば、黒鉛、および黒鉛に沿った基地組織の酸化が優先して発生することになりはならず、黒鉛形状や分布状態の改善により酸化性ガスと黒鉛との接触の機会を減じて内部酸化の進行、拡大を抑制できても、根本的な黒鉛、および黒鉛に沿った周囲の基地組織そのものの酸化は防止できないと考えた。そこで、本発明者らは、黒鉛、およびその周囲の基地組織の酸化を防止するために、黒鉛と基地組織との境界部の最適な組織、あるいは境界部近傍の最適な元素の分布などを検討して鋭意研究した。そして、黒鉛と基地組織との境界部にW、好ましくはSiの濃化した中間層を生成させることが、黒鉛、およびその周囲の基地組織の酸化防止に有効であることを見出した。その結果、従来の高Siフェライト系球状黒鉛鑄鉄よりも耐酸化性、耐熱き裂性に優れ、耐熱性を要求される、例えば自動車エンジン用の排気系部品に好適な耐熱鑄鉄が得られるとの知見を得て本発明に想到した。

【0022】

すなわち、本発明の耐熱鑄鉄は、黒鉛を含有する鑄鉄において、黒鉛と基地組織との境界部にWが濃化した中間層を有することを特徴とする。図1に本発明の耐熱鑄鉄(以下、「本発明材」という)の、図2に従来の鑄鉄(以下、「従来材」という)の、黒鉛とその周囲の組織を模式的に表現した図を示す。図2に示す従来材は、高温下において酸素、二酸化炭素、H₂Oガスなどの酸素を含む酸化性ガスGの存在する環境下において、鑄鉄の表面Fから内部へ酸化性ガスGが侵入して拡散することにより内部酸化が進行する。この時、黒鉛21中のC(カーボン)は拡散が容易なため、表面Fへ拡散して酸化性ガスGに含まれる酸素と結合し、COあるいはCO₂となり、鑄鉄の外部の雰囲気である外気中などに拡散する所謂、脱炭が進行する。すなわち、鑄鉄の酸化は、酸素を含む酸化性ガスGの表面Fから内部への拡散と、黒鉛21からのCの外部への拡散との相互拡散により、酸化・脱炭が同時進行的に行われると考えられる。黒鉛21中のCの拡散で脱炭が進行していくと、黒鉛21の内部に空洞ができ、その空洞へは容易に酸素を含む酸化性ガスGが侵入するため、ますます酸化が助長されることとなる。したがって、外部から黒鉛21への酸素を含む酸化性ガスGの侵入(以下、「酸素の侵入」という)と、黒鉛21から外部へのCの拡散(以下、「Cの拡散」という)とを抑制できれば、鑄鉄の酸化は抑制されることが考えられる。本発明材においては、図1に示すように、黒鉛11と基地13の境界部にWが濃化した中間層12を生成させることで、この中間層12が保護皮膜(バリア)となり、酸素の侵入とCの拡散とが抑制され、耐酸化性が向上し、その結果、耐熱き裂性が向上する。Wが濃化した中間層12は、鑄鉄の凝固・冷却過程、さらに熱処理の過程や、鑄鉄を高温で使用中に生成すると考えられ、Wは黒鉛11と基地13の境界部に生成することがエネルギー的に安定であるため、境界部に生成するものと考えられる。

【0023】

また、本発明の耐熱鑄鉄は、黒鉛と基地組織との境界部にSiが濃化した中間層を有することが好ましい。黒鉛と基地の境界部にSiが濃化することにより、Wと同様、黒鉛からのCの拡散を抑制するほか、外部から侵入した酸化性ガスとSiが反応して、黒鉛と基地の境界部に保護皮膜を生成して、Cの拡散および酸化性ガスからの防御機構を高める。Siが濃化した中間層は、鑄鉄の凝固・冷却過程、さらに熱処理の過程や、鑄鉄を高温で使用中に生成すると考えられ、Siは黒鉛と基地の境界部に生成することがエネルギー的に安定であるため、境界部に生成するものと考えられる。

【0024】

また、本発明の耐熱鋳鉄は、FE-TEM・EDS（エネルギー分散型X線分析法）による基地中のWの質量比（A）と前記中間層のWの質量比（B）との比が、 $(B)/(A) : 1.1$ 以上であることが望ましい。本発明においては、上記の比 $(B)/(A)$ を中間層におけるWの濃化度と定義し、この濃化度が基地の 1.1 倍以上であれば、酸素の侵入とCの拡散とを防ぐ効果が得られる。ここで中間層のWの質量比とは、中間層内の任意の位置におけるWの分析値をいう。

【0025】

また、FE-TEM・EDS（エネルギー分散型X線分析法）による基地中のSiの質量比（C）と前記中間層のSiの質量比（D）との比が、 $(D)/(C) : 1.1$ 以上であることが望ましい。本発明においては、上記の比 $(D)/(C)$ を中間層におけるSiの濃化度と定義し、この濃化度が基地の 1.1 倍以上であれば、酸素の侵入とCの拡散とを防ぐ効果が得られる。ここで中間層のSiの質量比とは、中間層内の任意の位置におけるSiの分析値をいう。

【0026】

本発明の耐熱鋳鉄は、黒鉛を含有する鋳鉄において、黒鉛と基地組織との境界部にWを含む炭化物を有する黒鉛が存在し、前記黒鉛数が、 1mm^2 当たりの総黒鉛数の 5% 以上であることを特徴とする。外部からの酸素の侵入と黒鉛からのCの拡散とにより、鋳鉄の酸化は進行すると考えられ、これを抑制するため、黒鉛と基地組織との境界部にWやSiが濃化する以外に、Wを含む炭化物が黒鉛と基地組織との境界部に存在するとより一層酸化を抑制できる。図1に示すように、本発明材では、黒鉛11と基地13との境界部にWを含む炭化物14を生成し、外部からの酸素の侵入と、黒鉛11からのCの拡散とを抑制し、耐酸化性を高めている。また、酸素やCの拡散は、粒界17で優先的に発生すると考えられるが、本発明材においては、粒界17にもWを含む炭化物16を生成しているため、酸素やCの拡散防止に対して有効に作用する。また、Cが黒鉛11、中間層12、およびWを含む炭化物14、16のさらに外側に拡散しても、基地13中にはWが固溶しているため、基地中にWを含む炭化物15を生成し、酸化して外気中などへ拡散するのを防ぐ自己組織化作用も有している。黒鉛11と基地13との境界部にWを含む炭化物14を有する黒鉛11が存在し、その黒鉛11の数が、 1mm^2 当たりに観測される総黒鉛数の 5% 以上であれば、酸素の侵入とCの拡散とが抑制され、耐酸化性が向上し、その結果、耐熱き裂性が向上する。Wを含む炭化物14が、黒鉛11と基地13との境界部に生成するのは、鋳鉄の凝固過程における晶出、あるいは析出、さらには熱処理過程における析出や鋳鉄を高温で使用中に析出すると考えられ、黒鉛と基地の境界部に生成することがエネルギー的に安定なため、境界部に生成するものと考えられる。

【0027】

また、前記の黒鉛と基地組織との境界部にWを含む炭化物を有する黒鉛において、Wを含む炭化物が、前記黒鉛の単位表面積当たりに、該炭化物数で 2.1×10^4 個/ mm^2 以上、および/または該炭化物の面積率が 1% 以上であることが望ましい。酸素の侵入とCの拡散との抑制のためには、基地組織との境界部にWを含む炭化物を有する黒鉛において、その黒鉛の表面を観察したときに、Wを含む炭化物の数が多く、炭化物の面積率が大きいほどよく、黒鉛の単位表面積当たりに、それぞれ、 1×10^4 個/ mm^2 以上、および/または 1% 以上とすることが望ましい。ここでいう単位表面積当たりの炭化物数（粒子数）、および炭化物面積率の求め方については後述する。

【0028】

また、本発明の耐熱鋳鉄は、質量比で、W： 15% 以下（0を含まず）含んでなることが望ましい。Wは、本発明において最も重要な作用効果をもつ必須元素で、黒鉛と基地組織との境界部に濃化した中間層12を生成させ、酸素の侵入とCの拡散とを抑制し、耐酸化性を効果的に向上させ、結果として耐熱き裂性を向上させる重要な手段となる。また、黒鉛と基地組織との境界部にWを含む炭化物を形成し、同様に、酸素の侵入とCの拡散とを抑制し、耐酸化性を向上させる。特に、Cの拡散は、基地組織の結晶粒内よりもフェライト粒界もしくは旧オーステナイト粒界など結晶の粒界において優先的に進行すると考え

られるが、黒鉛と接する粒界にもWを含む炭化物が生成するため、この炭化物による酸素やCの拡散の抑制に特に有効に作用する。

【0029】

Wはオーステナイト系球状黒鉛鑄鉄で用いられるNiと同様、比較的高価な合金元素であったが、その含有量が15%以下で、オーステナイト系球状黒鉛鑄鉄のようにNiを18~35%と多量に含有する必要がないので原材料費も低く抑えられるほか、湯流れ性や引け性といった鑄造性が良好であり、製造時の製造歩留まりも悪化させることがないという利点がある。そして、黒鉛と基地との境界部に濃化して後述のように耐酸化性を飛躍的に向上させる。さらに非オーステナイトの基地組織のため、線膨張係数が低く抑えられ、加熱時の膨張量を低く抑えられる利点もある。

【0030】

さらにWは、共晶セル境界部に濃化して主にM₆C型の炭化物を形成して高温耐力を向上させる。さらに、Wの含有によって共晶凝固温度が低下するので、湯流れ性がよく鑄造性が良好となるうえに、溶解温度を下げるのが可能となるので溶解費を抑制できる。また、WはAc1変態点を上昇させる効果があり、排気系部品での排気ガス温度の上昇によるオーステナイトへの変態が起りにくいため、耐熱性を向上することができる。これは図1の模式図に示すように、黒鉛11からのCの拡散が中間層12およびWを含む炭化物14、16のため抑制され、オーステナイト化に必要なCが基地中に拡散しにくいためと考えられる。特にCの拡散、それに伴うオーステナイト化変態は、粒界27およびその近傍で優先的に発生すると考えられるが、黒鉛と接する粒界27にも、中間層12と、Wを含む炭化物16とが存在するため、Cの拡散抑制効果が得られるものと考えられる。また、基地中にCが拡散しても、基地13中にWが固溶させているので、拡散したCは微細なWを含む炭化物15を形成して基地13のオーステナイト化に必要なCを消費してオーステナイトへの変態を抑制するものと考えられる。一般にAc1変態点を上昇させるためには、Siを多量に含有させ、常温の延性を犠牲にせざるを得なかったが、Wを含有させることで、常温延性をさほど低下させずにAc1変態点を高位に確保できる。さらに、Wは15%以下の添加で十分であり、15%を超える添加は、黒鉛の球状化率を低下させ、常温伸びも低下させ、また前述した作用効果も飽和するばかりか原材料費を上昇させて実用に適しないことからWは15%以下、好ましくは0.5%を超え10%以下とする。中間層を安定的に形成させ、また黒鉛と基地組織の境界部や、黒鉛と接する粒界に、Wを含む炭化物を安定的に形成させるには、さらに好ましくは1%を超え5%以下とする。

【0031】

本発明の耐熱鑄鉄は、黒鉛を含有する鑄鉄において、質量比で、C:1.5~4.5%、Si:2.0~5.5%、Mn:3%以下、W:15%以下(0を含まず)、黒鉛球状化元素:1.0%以下、残部実質的にFeおよび不可避免の不純物からなることを特徴とする。本発明の耐熱鑄鉄は、材料の成分組成としてC、Si、Mn、W、黒鉛球状化元素を必須元素として、上記の組成範囲ですること、従来の高Siフェライト系球状黒鉛鑄鉄よりも耐酸化性、耐熱き裂性に優れることはもとより、常温の伸び、高温強度、高温耐力といった性能もバランスよく向上でき、耐熱性を要求される、例えば自動車エンジン用の排気系部品に好適な耐熱鑄鉄となる。

【0032】

また、本発明の耐熱鑄鉄は、上記必須元素に加え、さらに付加的元素として、質量比で、Mo:5%以下、Cu:6%以下、Co:5%以下を、それぞれ単独で、あるいは2種以上を含有してもよい。そして、さらに付加的元素として、質量比で、Nb:1.0%以下および/またはB:0.05%以下を含有してもよい。また、本発明の耐熱鑄鉄は、質量比で、 $Si + (2/7)W \leq 8$ であることが好ましい。

【0033】

以下、上述したWを除く、本発明の耐熱鑄鉄の組成範囲の限定理由について説明する。本発明の耐熱鑄鉄においては、C、Si、Mn、W、黒鉛球状化元素を必須元素とする。

【0034】

(1) C: 1.5~4.5%

Cは、後述のSiと同様に溶湯の流動性や黒鉛の晶出に寄与する元素である。Cが1.5%未満では鑄造時の流動性やひけ性が低下する。一方、Cが4.5%を超えると粗大黒鉛が増加し、カーボンドロスとなる問題がある。またひけ巣も発生しやすくなるため、Cは1.5~4.5%、好ましくは1.8~4.2%とする。

【0035】

(2) Si: 2.0~5.5%

Siは、黒鉛の晶出に寄与し、2.0%以上の含有が必要である。また、Siは、基地をフェライト化し、Ac1変態点を上昇させる重要な効果を有する。さらに高温の酸化性ガスの雰囲気下において鑄鉄の表面に緻密な酸化膜を形成し、耐酸化性を向上させる。前述のWと併用して含有することで、黒鉛と基地組織との境界部に濃化して、酸素の侵入による黒鉛および黒鉛周囲の基地の酸化と、黒鉛からのCの拡散を抑制する。しかし、Siが5.5%を超えて含有すると、鑄造品の靱性が極端に低下し、被削性も劣化するため5.5%以下とする。よってSiは2.0~5.5%、好ましくは3.5~5.3%とする。さらに好ましくは4.0~5.0%とする。

【0036】

(3) Mn: 3%以下

Mnは、酸化性の雰囲気下において、鑄鉄の表面に緻密な酸化膜を形成する。3%を超える含有は、靱性、延性およびAc1変態点を低下させるので3%以下とする。好ましくは1.5%以下とする。

【0037】

(4) 黒鉛球状化处理元素: 1.0%以下

本発明の耐熱鑄鉄は、黒鉛と基地組織との境界部に濃化した中間層に形成させ、また黒鉛と基地組織の境界部や黒鉛と接する粒界にWを含む炭化物を形成させることで耐酸化性を向上させるので、黒鉛の形状そのものについては特に限定されないが、一層高い耐酸化性が要求される場合や、常温伸び、高温耐力ほかの特性を向上させるためには、黒鉛形状は、芋虫状、球状など塊状とすることが好ましい。黒鉛を鑄放しで芋虫状、および/または球状に晶出させるには、純Mg、Fe-Si-Mg合金などのMg系の球状化处理元素、Ca系の球状化处理元素、または希土類元素(RE)を1.0%以下含有させる。黒鉛を芋虫状としたパーミキュラ鑄鉄を得るにはMgを0.01~0.02%とする。球状黒鉛鑄鉄を得るには、好ましくはMgを0.020~0.080%とする。

【0038】

本発明の耐熱鑄鉄においては、上記した必須元素のほか本発明の目的である耐酸化性、耐熱き裂性をさらに改善する目的、あるいはこれらの特性を損なうことなく、常温伸び、高温強度、高温耐力、耐熱変形性などの特性を向上する目的など、使用目的によって、付加的元素として必要に応じてMo、Cu、Co、Nb、Bをそれぞれ単独で、または複合して含有してもよい。これら付加的元素を含有する場合には、各々の元素の組成範囲は以下のように限定する。

【0039】

(5) Mo: 5%以下

Moは、鑄鉄基地中においてCと化合して析出炭化物を形成し、また平均熱膨張係数を小さくして、高温域における熱応力の発生を低くして高温強度を向上する。一方、Moが5%を超えて多量に含有すると、Ac1変態点が低下して、熱き裂寿命が低下し、また炭化物が増加して被削性を低下させる。さらに、ひけ性も増大して鑄造性を悪化させる。したがって、Moは5%以下、好ましくは4.5%以下とする。

【0040】

(6) Cu: 6%以下

Cuは、高温耐力を向上させる効果を有する。6%を超える含有は、基地組織を脆くし、割れなどの問題を引き起こす。よってCuは6%以下、好ましくは3%以下とする。

【0041】

(7) Co: 5%以下

Coは、比較的高価な元素であるが、フェライト基地に固溶して高温耐力を改善するため、耐熱変形性を改善する目的で5%まで含有させることができる。5%を超えて含有しても効果は飽和し、材料コストが著しく上昇するため5%以下の含有とする。

【0042】

(8) Si + (2/7) W ≤ 8

Si、Wともに含有量が増加すると、延性は低下する傾向にある。排気系部品のような鋳物部品では、部品として生産する過程や自動車のエンジンに配置、組み付けの過程など取扱いの最中、さらには完成品としての自動車の始動時や運転中などに、機械的な振動や衝撃等が加わる。排気系部品にはこれらの機械的な振動や衝撃によって生ずる引張抵抗に抗して、き裂や割れを発生しない十分な延性が要求される。特に金属材料は、低温で延性が低下する所謂、低温脆性を示すことから、常温付近、またはそれ以下の低温における延性は上述した耐酸化性、耐熱き裂性などの耐熱性に加えて大切な特性である。一般に、常温以下の低温における延性は、常温伸びで代表される特性である。Si + (2/7) W ≤ 8の範囲でSiとWの含有量を相互に制御することで、排気系部品として必要な伸びを確保できる。好ましくはSi + (2/7) W ≤ 6とするのがよい。

【0043】

(9) Nb: 1.0%以下、および/またはB: 0.05%以下

Nb、Bは、何れも常温の伸びを改善する重要な効果がある。特にフェライト化焼鈍による常温伸びの向上に効果がある。Nbは1.0%より多く含有すると、鋳造時に湯流れ性が悪くなるほか、ガス欠陥を助長するため1.0%以下とする。Bは0.05%を超えて含有すると、黒鉛球状化率を低下させるため、0.05%以下とする。したがって、必要に応じてNb: 1.0%以下、B: 0.05%以下の範囲で、何れか一方を単独含有、あるいは両方を複合含有させることができる。

【0044】

なお、上記した元素のほか、必要に応じて、鋳造性、切削性を損なわない範囲で、高温耐力の改善のためTi、V、Zr、Taの少なくとも1種以上を質量比でそれぞれ1%以下、また耐酸化性をさらに改善する目的でCrを質量比で1.0%以下、および/またはAlを質量比で0.2%以下、また黒鉛球状化率を向上させる目的でSn、Sbを(2Sn + Sb)として、質量比で0.5%以下含有させてもよい。また酸化膜の密着性を改善する目的でNiを質量比で3%以下含有させてもよい。

【0045】

なお、上述した付加的元素のなかには、例えばV、Sbなど耐酸化性を悪化させる元素もあるが、本発明材では、Wを含有させて黒鉛の酸化・脱炭とその周囲の基地組織の酸化を抑制しているので、上述した組成範囲で含有する限り、耐酸化性を損なうことなく、むしろそれらの元素の有する作用効果により常温伸び、高温強度、高温耐力、耐熱変形性などの他の特性を向上することができる。

【0046】

以上を要約すると、本発明の耐熱鋳鉄の組成例(何れも質量比)は、以下の通りである。

【0047】

C: 1.5~4.5%、Si: 2.0~5.5%、Mn: 3%以下、W: 15%以下(0を含まず)、黒鉛球状化元素: 1.0%以下、残部: 実質的にFeおよび不可避不純物。あるいは、必要に応じて、Mo: 5%以下、Cu: 6%以下、Co: 5%以下、Si + (2/7) W ≤ 8、Nb: 1.0%以下、および/またはB: 0.05%以下。あるいは、さらに必要に応じて、Ti、V、Zr、Taの何れか1種以上: 1%以下、Cr: 1.0%以下、Al: 0.2%以下、2Sn + Sb: 0.1%以下、Ni: 3%以下。

【0048】

好ましい範囲は以下の通りである。C: 1.8~4.2%、Si: 3.5~5.3%、Mn: 1.5%以下、W: 0.5%を超え10%以下、Mg: 0.02~0.08% (球

状黒鉛鑄鉄の場合)、またはMg: 0.01~0.02% (パーミキュラ鑄鉄の場合)、残部: 実質的にFeおよび不可避不純物。あるいは、必要に応じて、Mo: 4.5%以下、Cu: 3%以下、Co: 5%以下、Si + (2/7)W ≤ 6、Nb: 1.0%以下、および/またはB: 0.05%以下。あるいは、さらに必要に応じて、Ti、V、Zr、Taの何れか1種以上: 1%以下、Cr: 1.0%以下、Al: 0.2%以下、2Sn + Sb: 0.1%、Ni: 3%以下。

【0049】

さらに好ましい範囲は以下の通りである。C: 1.8~4.2%、Si: 4.0~5.0%、Mn: 1.5%以下、W: 1.0%を超え5%以下、Mg: 0.02~0.08% (球状黒鉛鑄鉄の場合)、またはMg: 0.01~0.02% (パーミキュラ鑄鉄の場合)、残部: 実質的にFeおよび不可避不純物。あるいは、必要に応じて、Mo: 4.5%以下、Cu: 3%以下、Co: 5%以下、Si + (2/7)W ≤ 6、Nb: 1.0%以下、および/またはB: 0.05%以下。あるいは、さらに必要に応じて、Ti、V、Zr、Taの何れか1種以上: 1%以下、Cr: 1.0%以下、Al: 0.2%以下、2Sn + Sb: 0.1%、Ni: 3%以下。

【0050】

本発明の耐熱鑄鉄は、30℃から3℃/minで昇温したときのAc1変態点が、840℃以上であることが好ましい。耐酸化性、耐熱き裂性を向上させるためには、排気系部品が受ける最高加熱温度が800℃以上に昇温されても材料のAc1変態点を超えないようにする必要がある。従来使用されてきたオーステナイト系球状黒鉛鑄鉄やステンレス鑄鋼などの高価な材料から代替するためには、Ac1変態点を、840℃以上とすることが好ましい。排気系部品が受ける加熱冷却の熱サイクルにおける昇温速度は3℃/minより大きい場合が殆どである。一方、一般に、昇温速度が大きいほど、Ac1変態点は高く測定されると言われている。したがって3℃/minで測定されたAc1変態点が840℃以上あれば、実際の排気系部品などの耐熱部品に対して耐熱性、耐久性は十分確保される。本発明の耐熱鑄鉄は、30℃程度の室温から3℃/minで昇温したときのAc1変態点を840℃以上にできるので、耐酸化性、耐熱き裂性に優れ、排気系部品などに使用して排気ガスなどの燃焼ガスにより常温から800℃を超える温度に繰り返し加熱冷却される条件下での耐熱性を向上して、高い耐久性と長い寿命を確保できる。

【0051】

本発明の耐熱鑄鉄は、800℃の大気雰囲気中に200時間保持した酸化減量が、61mg/cm²以下であることが好ましい。排気系部品は、酸化性の排気ガスに直接曝されて材料表面が酸化して酸化膜を生成し、この酸化膜を起点にき裂が入り、そのき裂がさらに酸化を助長して、材料内部まで成長、進展して貫通き裂に至る。鑄鉄を700℃以上、さらには900℃付近の温度の排気ガスに曝される排気系部品に適用する場合、排気系部品の温度は800℃以上となることから、800℃の大気雰囲気中に200時間保持して材料の温度を800℃としたときの酸化減量が61mg/cm²を超えると、き裂の起点となりうる材料表面の酸化膜の生成が多くなり、き裂の発生傾向が高くなって耐酸化性が不十分となる。本発明の耐熱鑄鉄は、800℃の大気雰囲気中に200時間保持した酸化減量を61mg/cm²以下として、材料表面の酸化膜の生成を抑制し、き裂の発生傾向を低減できるので、耐酸化性と耐熱き裂性に優れ、排気系部品などに使用しても高い耐熱性および耐久性と、長い寿命が確保される。なお、前記酸化減量は36mg/cm²以下とすることがより好ましい。

【0052】

本発明の耐熱鑄鉄は、加熱上限温度840℃、温度振幅690℃、拘束率0.25で加熱冷却する熱疲労試験での熱き裂寿命が、700サイクル以上であることが好ましい。排気系部品には、耐酸化性、耐熱き裂性に加えて、エンジンの運転(加熱)と停止(冷却)の繰り返しに対する熱き裂寿命が長いことが要求される。熱き裂寿命は、耐熱性の優劣を表す指標の1つであり、熱疲労試験での加熱冷却の繰り返しで生じるき裂により、熱疲労破壊に至るまでのサイクル数が多いほど熱き裂寿命が長く、耐熱性が優れていることを表

す。鋳鉄を700℃以上、さらには900℃付近の排気ガスに曝される排気系部品に適用する場合、排気系部品の温度は800℃以上となる。大気雰囲気中で、材料の温度として、加熱上限温度840℃、温度振幅690℃、拘束率0.25で加熱冷却する熱疲労試験での熱き裂寿命が、700サイクル未満では、排気系部品に適用した時に熱疲労破壊に至るまでの寿命が十分ではない。本発明の耐熱鋳鉄は、前記熱き裂寿命を700サイクル以上にできるので、排気系部品などに使用しても長い寿命が確保される。なお、前記熱き裂寿命は750サイクル以上とすることがより好ましい。

【0053】

本発明の耐熱鋳鉄は、鋳造したままの鋳放しでもその作用効果を得られるが、鋳造、型ばらし工程の後、基地組織を均一化し、硬度を調整する目的で熱処理を施すことが望ましい。具体的には、600℃以上に保持した後、炉冷もしくは空冷するフェライト化焼鈍を施せば、鋳造時の残留応力を除去することができる。また基地組織の均一化や硬度を調整する場合は700℃以上に保持することが好ましい。また、鋳放しのままの組織でパーライトが残るような場合は、このパーライトが高温で分解して寸法変化を生じるので、予めフェライトを主相とした基地組織になるように炉冷熱処理を行うことが望ましい。この場合、好ましくはNb、および/またはBを含有させるとより効果的である。なお、鋳放しで形成した黒鉛と基地組織との境界部にWが濃化した中間層の厚さをより増加させたり、また黒鉛と基地組織の境界部や黒鉛と接する粒界に形成させたWを含む炭化物の数や面積率を増加させる目的でも熱処理は有効で、上述の600℃以上に保持後、炉冷もしくは空冷するフェライト化焼鈍を施すことが好ましい。熱処理における加熱保持時間は、部材のサイズや肉厚によって、その目的を達成できる保持時間を適宜選択すればよい。

【0054】

次に、本発明の排気系部品は、前記本発明材である耐熱鋳鉄からなる。そして、この排気系部品としては、エキゾーストマニホールド、ターボチャージャーハウジング、ターボチャージャーハウジング一体エキゾーストマニホールド、触媒ケース、触媒ケース一体エキゾーストマニホールド、またはエキゾーストアウトレットである。上記した本発明材の耐熱鋳鉄を、特に自動車エンジン用の排気系部品として、エキゾーストマニホールド、ターボチャージャーハウジング、ターボチャージャーハウジング一体エキゾーストマニホールド、触媒ケース、触媒ケース一体エキゾーストマニホールド、またはエキゾーストアウトレットに適用すれば、従来の高Si球状黒鉛鋳鉄製の排気系部品では対応できなかった排気ガスの高温化に対応することが可能となり、700℃以上、さらには900℃付近の温度の排気ガスに曝されて排気系部品の温度が常温から800℃を超える温度まで繰り返し加熱冷却される環境下でも耐熱性、耐久性に優れ、長寿命である。また本発明の耐熱鋳鉄はWを含有するものの、従来、排気ガスの高温化に対処するため使用されてきたオーステナイト系球状黒鉛鋳鉄やステンレス鋼のような高級材料に比べ、原材料費は安価であり、また鋳造性や被削性がよいので、排気系部品の製造において、特別に高度な製造技術を必要とせず、製造歩留りと生産性が高く、排気系部品の製造コストを安価に維持して、かつこれを容易に製造することが可能である。

【発明の効果】

【0055】

以上、詳細に説明のとおり、本発明によれば、黒鉛の酸化・脱炭とその周囲の基地組織の酸化を抑制することで、耐酸化性、耐熱き裂性に優れた耐熱鋳鉄が得られ、耐熱性を要求される、例えば自動車エンジン用の排気系部品を、安価にかつ容易に製造することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0056】

次に、発明の実施の形態を詳細に説明する。表1に示す化学組成〔質量比(%)〕の鋳鉄を、100kg用高周波炉(SiO₂ライニング)を用いて大気溶解し、1450℃以上で出湯した後、市販のFe-Si-Mgを用いたサンドイッチ法により球状化处理を行った。その後直ちに1300℃以上でYブロック型に注湯して供試材を作製した。表1で

、発明例 1 ～ 29 は本発明の供試材である。発明例 20 は Mg を少なく、黒鉛形状を芋虫状としたバーミキュラ鑄鉄である。発明例 5 および発明例 6 については、熱処理を行わない鑄放し状態でも評価を行い、それぞれ、発明例 5 a、発明例 6 a とした。一方、比較例 1 ～ 6 は本発明の範囲外にある供試材であり、比較例 1 は (JIS) FCD450 相当材、比較例 2 は Mo 含有高 Si (Hi-SiMo) 球状黒鉛鑄鉄、比較例 3 は特許文献 1 に開示の耐熱球状黒鉛鑄鉄、比較例 4 は特許文献 2 に開示のフェライト系球状黒鉛鑄鉄、比較例 5 および比較例 6 は、何れもオーステナイト系球状黒鉛鑄鉄の、比較例 5 がニレジスト D2、比較例 6 がニレジスト D5S である。鑄造、型ばらし、ショットブラスト後、発明例 5 a、6 a を除く、発明例 2 ～ 29、および比較例 3 については、表 1 に熱処理の保持温度で示す 600℃ ～ 950℃ の温度で 3 時間保持後、炉冷するフェライト化焼鈍を行った。なお、発明例 2 は高温保持後、炉例ではなく空冷するフェライト化焼鈍を行った。比較例 5 および比較例 6 については、910℃ で 4 時間保持後、空冷する処理を行った。

【0057】

【表 1-1】

表 1-1 供試材の組成

	組成 (質量%)							
	C	Si	Mn	W	Mg	Mo	Cu	Co
発明例1	3.20	2.03	0.15	0.09	0.041	0.6	-	-
発明例2	3.30	3.53	0.36	0.20	0.036	0.3	-	-
発明例3	3.30	4.61	0.33	0.51	0.036	0.4	-	-
発明例4	3.00	4.78	0.44	0.78	0.049	0.4	-	-
発明例5	3.01	4.65	0.51	1.06	0.031	0.4	-	-
発明例5a	2.90	4.65	0.51	1.06	0.031	0.4	-	-
発明例6	2.90	4.59	0.45	2.95	0.040	0.5	-	-
発明例6a	2.90	4.59	0.45	2.95	0.040	0.5	-	-
発明例7	2.90	4.62	0.45	4.83	0.042	0.5	-	-
発明例8	3.20	4.65	0.55	9.56	0.038	0.4	-	-
発明例9	3.00	4.56	0.45	14.7	0.039	0.5	-	-
発明例10	3.00	4.51	0.45	15.2	0.039	0.5	-	-
発明例11	3.20	4.66	0.35	1.02	0.046	-	-	-
発明例12	3.00	4.71	0.46	3.06	0.039	-	-	-
発明例13	3.04	4.66	0.44	4.98	0.049	-	-	-
発明例14	3.40	4.56	0.75	1.10	0.041	2.5	-	-
発明例15	3.40	4.50	0.45	1.21	0.041	4.4	-	-
発明例16	3.30	4.51	0.70	1.60	0.048	5.2	-	-
発明例17	3.50	4.01	0.11	2.41	0.045	-	-	-
発明例18	2.90	5.30	1.10	1.48	0.038	0.4	-	-
発明例19	2.78	5.60	0.89	1.5	0.039	0.4	-	-
発明例20	3.11	4.57	0.55	2.89	0.014	-	-	-
発明例21	3.00	4.51	0.45	2.87	0.040	-	0.13	-
発明例22	3.10	4.34	0.45	2.92	0.033	-	3.5	-
発明例23	3.30	4.36	0.45	2.64	0.036	-	6.1	-
発明例24	3.00	4.69	0.45	3.12	0.045	0.3	0.1	2.85
発明例25	3.00	4.61	0.45	3.33	0.041	-	-	4.98
発明例26	3.10	4.61	0.71	1.23	0.047	-	-	-
発明例27	3.06	4.67	0.45	1.21	0.040	-	-	-
発明例28	2.99	4.66	0.44	1.66	0.066	-	-	-
発明例29	3.04	4.59	0.42	1.54	0.065	0.5	0.25	-
比較例1 (FCD450)	3.70	2.30	0.35	<0.001	0.038	-	0.19	-
比較例2 (Hi-SiMo)	3.20	4.01	0.50	<0.001	0.042	0.5	-	-
比較例3 (特許文献1)	2.90	4.65	0.48	<0.001	0.038	0.7	-	-
比較例4 (特許文献2)	3.20	4.30	0.50	<0.001	0.038	0.5	-	-
比較例5 (ニレスTD2)	3.20	2.90	0.75	<0.001	0.040	-	-	-
比較例6 (ニレスTD5S)	2.00	5.06	0.51	<0.001	0.058	-	-	-

【0058】

【表 1-2】

表 1-2 (表 1-1 のつづき) 供試材の組成 (質量%)

	組成 (質量%)					熱処理	
	Si+(2/7)W	Nb	B	その他	Fe	保持温度 (°C)	冷却方法
発明例1	2.06	-	-	-	Bal.	-	-
発明例2	3.59	-	-	-	Bal.	600	空冷
発明例3	4.76	-	-	-	Bal.	850	炉冷
発明例4	5.00	-	-	-	Bal.	850	炉冷
発明例5	4.95	-	-	-	Bal.	850	炉冷
発明例5a	4.95	-	-	-	Bal.	-	-
発明例6	5.43	-	-	-	Bal.	900	炉冷
発明例6a	5.43	-	-	-	Bal.	-	-
発明例7	6.00	-	-	-	Bal.	910	炉冷
発明例8	7.38	-	-	-	Bal.	940	炉冷
発明例9	8.76	-	-	-	Bal.	940	炉冷
発明例10	8.85	-	-	-	Bal.	940	炉冷
発明例11	4.95	-	-	-	Bal.	940	炉冷
発明例12	5.58	-	-	-	Bal.	940	炉冷
発明例13	6.08	-	-	-	Bal.	940	炉冷
発明例14	4.87	-	-	-	Bal.	940	炉冷
発明例15	4.85	-	-	-	Bal.	940	炉冷
発明例16	4.97	-	-	-	Bal.	940	炉冷
発明例17	4.70	-	-	-	Bal.	850	炉冷
発明例18	5.72	-	-	-	Bal.	940	炉冷
発明例19	6.03	-	-	-	Bal.	940	炉冷
発明例20	5.40	-	-	-	Bal.	850	炉冷
発明例21	5.33	-	-	-	Bal.	900	炉冷
発明例22	5.17	-	-	-	Bal.	940	炉冷
発明例23	5.11	-	-	-	Bal.	940	炉冷
発明例24	5.58	-	-	-	Bal.	940	炉冷
発明例25	5.56	-	-	-	Bal.	940	炉冷
発明例26	4.96	0.760	-	-	Bal.	900	炉冷
発明例27	5.02	-	0.019	-	Bal.	900	炉冷
発明例28	5.13	0.100	0.01	-	Bal.	900	炉冷
発明例29	5.03	-	0.02	-	Bal.	900	炉冷
比較例1 (FCD450)	2.30	-	-	-	Bal.	-	-
比較例2 (Hi-SiMo)	4.01	-	-	-	Bal.	-	-
比較例3 (特許文献1)	4.65	-	-	-	Bal.	940	炉冷
比較例4 (特許文献2)	4.30	-	-	V:0.41	Bal.	-	-
比較例5 (ニレジストD2)	2.90	-	-	-	Bal.	910	空冷
比較例6 (ニレジストD5S)	5.06	-	-	-	Bal.	910	空冷

※ Bal. は実質的残部 (Balance) を意味する。

【0059】

(1) 黒鉛と基地組織との境界部、その近傍の元素濃度、およびマイクロ組織観察

発明例 1～29 および比較例 1～6 について黒鉛と基地組織との境界部の中間層の有無、W および Si の濃化について調査した。調査は、電界放出型走査電子顕微鏡とそれに装着されたエネルギー分散型 X 線分析装置 (FE-SEM・EDS: 日立製作所製 S-4000 型) および電界放出型透過電子顕微鏡とそれに装着されたエネルギー分散型 X 線分析装置 (FE-TEM・EDS: 日立製作所製 HF-2100 型) を用いて行った。まず、試料作成のために、約 10 mm 角程度の試料を Φ 30 mm の大きさの樹脂に埋め込み、鏡面研磨した。次に光学顕微鏡で 400 倍にてマイクロ組織を観察した。その後、FE-

SEMを用いて倍率10万倍にて黒鉛と基地組織との境界部を観察した。さらに、集束イオンビーム加工観察装置(日立製作所製FB-2000A)を用いて、集束イオンビーム加工(FIB)によるマイクロサンプリング法により、黒鉛と基地組織を含む領域を幅約4×長さ約10×高さ約15 μ mのサイズで摘出し、さらに試料の厚さを約0.1 μ mまで薄片化した後、FE-TEM・EDSへ移し、黒鉛と基地組織の境界部の高分解能像の写真撮影と、エネルギー分散型X線分析法(EDS)による元素分析を行った。

【0060】

図3に発明例6の、図4に比較例3の光学顕微鏡によるマイクロ組織写真を示す。図5に発明例6の、図6に比較例3の黒鉛と基地組織との境界部のFE-SEMによるマイクロ組織写真をそれぞれ示す。図7に発明例6の黒鉛と基地組織との境界部のFE-TEMによる高分解能像写真を示す。

【0061】

図3および図4の光学顕微鏡写真より、図3に示す発明例6は、図4に示す比較例3と対比して、共晶セル境界に存在する共晶炭化物38の形態が異なっており、フェライト相からなる基地33中(粒内)にも微細な炭化物39が存在することが分かる。しかし、倍率400倍程度の光学顕微鏡観察では、黒鉛31と基地33との境界部に中間層の存在や炭化物の有無を明瞭に判別することができない。一方、図5および図6より、FE-SEMで10万倍に拡大すると、図5に示す発明例6では、黒鉛51と基地53との境界部には、中間層52が見られ、粒子状のWを含む炭化物54が形成されていることが確認できる。また、Wを含む炭化物は、境界部のほか、基地53中(55)、および黒鉛51と接する粒界57(56)にも形成されていることが分かる。観察される炭化物が、Wを含む炭化物であることの確認方法については後述する。

【0062】

発明例6に含まれる炭化物の結晶構造を確認するため、X線回折装置(リガク製RINT1500型)を用いてX線回折(Coターゲット、50kV、200mA)による解析を行った。図8にその分析結果を示す。図8より、発明例6に含まれる炭化物は、主に M_6C からなることが分かった。図6に示す比較例3には、発明例6と同様の粒子状のWを含む炭化物は確認されない。図7に示すように、発明例6の試料のFE-TEMによる高分解能像においては、約10nmの厚さの中間層72が生成されている。中間層72の結晶方位は、隣り合う黒鉛71および基地73の結晶方位とは相違していることから、中間層72は、黒鉛71および基地73の何れとも異なる異相であることが分かる。また、同じ試料の別の部位を観察したところ、中間層72の幅は、観察した限りで、最大20nm程度のものが生成されていることを確認した。

【0063】

さらに、FE-TEM・EDSを用いた元素分析により、黒鉛と基地組織との境界部におけるSi、W、Mo、Feの濃度分布を調べた。図9に発明例6の、図10に比較例3の、Si、W、Mo、Feの濃度分布(EDS分析値)を示す。ここでSiの分析値は、ガウシアン法によるピーク分離法により求めた。ただし、このピーク分離法では、Siの $K\alpha$ 線とWの $M\alpha$ 線とに重なりがあるため、Siの分析値が大きめの値になることが想定された。そこで、Siの分析値を補正するため、校正を目的にSiを含まないWC超硬合金について分析を行い、Siが存在すると仮定してピーク分離し、このときのSiとWの分析値の比(Si/W比)を求めたところ、Si/W比は0.3であった。そこで、Siの分析値から、Wの分析値に0.3を乗じた値を差し引いてSi値(補正值)とした。本発明においては、基地中のSiの質量比(C)と黒鉛と基地組織の境界部の濃化部のSiの質量比(D)は、ピーク分離法でのSiの $K\alpha$ 線とWの $M\alpha$ 線との重なりを考慮した、前述の補正值を以ってSiの質量比とした。なお、Wの分析値は、 $L\alpha$ 線によるものであり、このようなピーク分離の必要はない。

【0064】

図9に示すように、発明例6は、基地93から黒鉛91にかけてWおよびSiが徐々に増加する濃度勾配を呈しており、中間層92では、基地93に対してW、Siが濃化して

いることが分かる。また、これに対応してFeは低下していることが分かる。発明例6は、基地93中のWの質量比(A)と黒鉛91と基地93の境界部の濃化部のWの質量比(B)の比が、 $(B)/(A):21.5$ であった。同様に、基地中のSiの質量比(C)と黒鉛と基地組織の境界部の濃化部のSiの質量比(D)の比が、 $(D)/(C):2.3$ であった。一方、比較例3では、中間層の生成が確認されず、図10に示すように、Si、Wの濃化は認められなかった。発明例1~29および比較例1~6について、黒鉛形状、観察された中間層の幅、WおよびSiの濃化の有無を観察するとともに、 $(B)/(A)$ 、 $(D)/(C)$ について、何れも黒鉛3個について、各黒鉛につき2箇所を測定してその平均値を得た。その結果を表2に示す。

【0065】

表2より、発明例1~29は、何れも中間層が認められ、WおよびSiの濃化が認められる。発明例2~29では、 $(B)/(A):1.1$ 以上であり、発明例3~29は、 $(D)/(C):1.1$ 以上であった。一方、比較例1~6は、何れも中間層、WおよびSiの濃化は認められず、 $(B)/(A)$ 、 $(D)/(C)$ は測定不可能であった。また、発明例5、5a、6、6aを比較すると、熱処理を施していない発明例5a、6aでは、中間層厚さが、それぞれ1~5nm、1~8nmと小さいのに対し、熱処理を行った発明例5、6では、中間層厚さが、それぞれ5~10nm、10~20nmであり、熱処理によって中間層厚さが増加する傾向にあることが確認された。このことから熱処理により、中間層をより安定して生成できることが分かった。また、W含有量が1%以下の発明例1~4では、観察された中間層厚さの最大値が10nm未満であり、W含有量が1%を超える発明例5~29では、観察された中間層厚さの最大値が10nm以上であることから、Wを1%を超えて含有すれば、中間層を厚く、安定して生成できることが分かった。

【0066】

次に黒鉛と基地との境界部に存在する炭化物を調査するため、発明例1~29、および比較例1~6の各試料について鏡面研磨仕上げした後、10%ナイトールエッチング液中に試料を入れ、超音波洗浄装置内で1~5分程度エッチングし、腐食生成物除去のため、10%塩酸で酸洗浄した後、有機溶剤で洗浄し、FE-SEMにて黒鉛の観察を行った。この処理により、基地が優先的に腐食・エッチングされ、黒鉛、炭化物、等が立体的に現出される。炭化物の成分を調べるため、1万倍の倍率で、黒鉛の表面をさらに拡大し、EDS分析を行ったところ、W、Mo、Feが検出され、各元素の比率は、質量比でFe:24.73%、W:66.78%、Mo:8.79%であり、Wを含む炭化物であることを確認した。発明例6の試料から、上述の処理により立体的に現出した黒鉛、炭化物、等を観察したFE-SEM写真を図11(a)に示す。黒鉛111の表面に多数のWを含む炭化物が形成されていることが分かる。

【0067】

黒鉛と基地との境界部に存在するWを含む炭化物を有する黒鉛の数を調査するため、FE-SEMを使用し、 1mm^2 の領域内にある黒鉛について、その総数と黒鉛と基地との境界部に存在するWを含む炭化物を有する黒鉛の数を調査した。黒鉛と基地との境界部にWを含む炭化物が存在するか否かの判断は、1万倍以上の倍率で黒鉛表面を拡大して、黒鉛の観察とEDS分析により確認した。この調査結果から、 1mm^2 当たりの総黒鉛数における黒鉛と基地組織との境界部にWを含む炭化物を有する黒鉛数の割合(数の比率)を算出した。

【0068】

次に、黒鉛表面のWを含む炭化物の数と面積率を求める方法について説明する。図12(a)に模式平面図で、(b)に模式断面図で示すように、上述の処理により現出した黒鉛111の表面111aを、まず試料面に対して鉛直方向Vから、FE-SEMで写真撮影して黒鉛表面111aの投影2次元画像S1を得る(図12(a))。その後、この投影2次元画像S1の重心位置Grをほぼ中央として、この重心位置Grを含み、その周辺部分について、投影2次元画像S1の黒鉛投影面積に対して10~15%の面積に相当する部分を、炭化物測定領域S2として抽出して写真撮影する。この写真から、Wを含む炭

化物の輪郭をトレーシングペーパー上にトレースし、画像解析装置（旭化成製 IP1000 型）にて、W を含む炭化物の数と面積を測定した。そして、この測定値を、抽出した炭化物測定領域 S2 の全観察視野面積で除して、単位表面積当たりの W を含む炭化物の数と面積率を算出して、本発明での W を含む炭化物数、面積率と定義した。

【0069】

ここで、黒鉛投影面積に対して 10～15% の面積を抽出したのは、10% 未満では、黒鉛の全投影面積に対して小さすぎるため、全体を反映できないおそれがあるためであり、15% を超えた面積を抽出すると、立体的に現出された黒鉛が曲率をもっているため、2次元平面に投影した場合、特に外縁部で炭化物の重なりや形状の歪みにより、誤差が大きくなると考えたからである。

【0070】

図 11 (b) は、炭化物測定領域 S2 として抽出した拡大写真を示す。黒鉛 111 の表面に、白いコントラストで現出した W を含む炭化物 114 が形成されていることが確認された。図 11 (b) から算出した W を含む炭化物 114 の平均粒子径は $0.29 \mu\text{m}$ 、黒鉛の単位表面積当たりの炭化物数は $18.9 \times 10^5 \text{ 個}/\text{mm}^2$ 、炭化物面積率は 11.7% であった。なお、炭化物測定領域 S2 の面積としては、黒鉛投影面積に対して 13% の面積を抽出した。

【0071】

上記した測定、算出を無作為に選出した 15 個の黒鉛について行い、その平均値を求めた。このようにして、W を含む炭化物を黒鉛表面にもつ黒鉛の割合、該黒鉛の単位表面積当たりの、炭化物数 ($\text{個}/\text{mm}^2$ に換算) と炭化物面積率、炭化物の平均粒子径を求めた。この結果を表 3 に示す。

【0072】

表 3 より、発明例 1～29 は、何れも黒鉛と基地組織との境界部に W を含む炭化物を有する黒鉛が存在する。このうち発明例 2～29 は、 1 mm^2 当たりで、黒鉛と基地組織の境界部に W を含む炭化物を有する黒鉛の数が、総黒鉛数の 5% 以上である。さらに発明例 3～29 は、何れも黒鉛の単位表面積当たりの W を含む炭化物の数が、 $1 \times 10^4 \text{ 個}/\text{mm}^2$ 以上あり、発明例 5～29 は、何れも面積率は 1% 以上であることが分かる。なお、比較例 1～6 については、黒鉛表面上に W を含む炭化物は認められなかった。また、発明例 5、5a、6、6a に注目すると、熱処理を施していない発明例 5a では、黒鉛と基地組織との境界部に W を含む炭化物を有する黒鉛の数が総黒鉛数の 67% に対し、熱処理を行った発明例 5 では 75% と増加している。また、熱処理を行った発明例 5、6 は、熱処理を行わなかった発明例 5a、6a に対して、黒鉛の単位表面積当たりの炭化物の数及びその面積率が増加しており、熱処理によって、黒鉛と基地組織との境界部に W を含む炭化物を、安定して生成できることが分かった。

【0073】

【表 2】

表 2 黒鉛形状、中間層の厚さ、および W, Si の濃化状況

	黒鉛形状	中間層厚さ (nm)	W濃化	Si濃化	(B)/(A)	(D)/(C)
発明例1	球状	1~3	○	○	1.01	1.01
発明例2	球状	1~5	○	○	1.11	1.09
発明例3	球状	3~8	○	○	2.54	1.14
発明例4	球状	3~8	○	○	2.70	1.21
発明例5	球状	5~10	○	○	4.98	1.80
発明例5a	球状	1~5	○	○	4.69	1.70
発明例6	球状	10~20	○	○	15.80	2.29
発明例6a	球状	1~8	○	○	15.20	2.20
発明例7	球状	10~25	○	○	16.70	2.50
発明例8	球状	10~30	○	○	18.80	2.50
発明例9	球状	10~35	○	○	17.80	2.50
発明例10	球状	12~40	○	○	16.40	2.50
発明例11	球状	5~10	○	○	4.55	1.60
発明例12	球状	10~20	○	○	14.88	2.00
発明例13	球状	10~25	○	○	17.10	2.40
発明例14	球状	5~10	○	○	5.21	2.50
発明例15	球状	5~10	○	○	14.70	2.20
発明例16	球状	5~15	○	○	16.10	2.21
発明例17	球状	5~15	○	○	11.80	1.56
発明例18	球状	5~10	○	○	6.12	2.10
発明例19	球状	5~10	○	○	5.80	2.30
発明例20	芋虫	10~20	○	○	14.60	2.28
発明例21	球状	10~20	○	○	14.60	2.30
発明例22	球状	10~20	○	○	13.20	2.50
発明例23	球状	10~20	○	○	13.30	2.40
発明例24	球状	10~20	○	○	16.20	2.50
発明例25	球状	10~20	○	○	15.40	2.60
発明例26	球状	5~15	○	○	5.01	2.20
発明例27	球状	5~10	○	○	6.33	2.10
発明例28	球状	5~10	○	○	5.21	1.80
発明例29	球状	5~10	○	○	6.03	1.70
比較例1(FCD450)	球状	0	×	×	-	-
比較例2(Hi-SiMo)	球状	0	×	×	-	-
比較例3(特許文献1)	球状	0	×	×	-	-
比較例4(特許文献2)	球状	0	×	×	-	-
比較例5(ニロジストD2)	球状	0	×	×	-	-
比較例6(ニロジストD5S)	球状	0	×	×	-	-

【0074】

【表 3】

表 3 Wを含む炭化物に関する測定、算出結果

	炭化物を 黒鉛表面 にもつ 黒鉛の割合 (%)	黒鉛表面の 炭化物の数 (個/mm ²) (指数表示)	黒鉛表面の 炭化物 の面積率 (%)	炭化物の 平均径 (μm)
発明例1	2	3.65E+03	0.20	0.11
発明例2	5	9.56E+03	0.36	0.14
発明例3	10	1.10E+04	0.8	0.21
発明例4	16	5.20E+04	0.9	0.22
発明例5	75	2.83E+05	1.2	0.29
発明例5a	67	2.15E+05	1.0	0.24
発明例6	100	7.84E+05	6.7	0.34
発明例6a	100	3.46E+05	3.26	0.30
発明例7	100	6.27E+05	7.1	0.32
発明例8	100	5.78E+05	15.7	0.55
発明例9	100	5.47E+05	16.4	0.84
発明例10	100	5.58E+05	16.8	0.91
発明例11	100	2.89E+05	1.0	0.21
発明例12	100	6.74E+05	5.6	0.30
発明例13	100	6.01E+05	7.6	0.31
発明例14	100	2.25E+05	1.3	0.21
発明例15	100	8.46E+05	4.3	0.28
発明例16	100	6.82E+05	7.4	0.41
発明例17	100	4.99E+05	0.8	0.19
発明例18	75	3.45E+05	1.22	0.26
発明例19	75	3.51E+05	1.23	0.36
発明例20	100	6.99E+05	5.78	0.28
発明例21	100	8.75E+05	4.6	0.33
発明例22	100	7.55E+05	10.1	0.35
発明例23	100	4.59E+05	4.6	0.36
発明例24	100	7.12E+05	5.8	0.30
発明例25	100	7.74E+05	7.4	0.29
発明例26	100	2.33E+05	1.2	0.26
発明例27	100	2.55E+05	1.1	0.22
発明例28	100	2.14E+05	1.3	0.23
発明例29	100	2.22E+05	1.2	0.23
比較例1(FCD450)	0	0.00E+00	0	0
比較例2(Hi-SiMo)	0	0.00E+00	0	0
比較例3(特許文献1)	0	0.00E+00	0	0
比較例4(特許文献2)	0	0.00E+00	0	0
比較例5(ニシ [®] ストD2)	0	0.00E+00	0	0
比較例6(ニシ [®] ストD5S)	0	0.00E+00	0	0

【0075】

(2) 耐酸化性

排気系部品に用いられる耐熱鋳鉄は、エンジンからの排気ガスに含まれる硫黄酸化物、窒素酸化物などの酸化物に直接曝されるため、耐酸化性が要求される。さらに、生じた酸化膜がはがれて、ほかの機械構成部品を汚染し、故障の原因となることもあることから、酸化膜が繰返し加熱を受けて、基地との熱膨張差によってき裂や、はがれが生じにくいことも要求される。そこで、排気ガスに繰返し曝される排気系部品を考慮し、次の2通りの酸化試験を実施した。

【0076】

1つ目の試験は、800℃の温度一定で、200時間保持する条件である。2つ目の試験は、昇温、降温速度を3℃/minとして700℃と850℃の間を100回繰返し加熱冷却する条件である。耐酸化性評価のための試験片は、発明例1～29および比較例1～6から、直径10mm、長さ20mmの丸棒試験片を加工して用いた。両試験とも、取り出し後にガラスビーズによるショットブラスト処理を施して酸化スケールを除去し、酸化試験前後の単位面積あたりの質量変化、すなわち酸化減量 (mg/cm^2) を求めることで評価した。その結果を表4に示す。

【0077】

まず、1つ目の試験である、800℃の温度一定で、200時間保持した試験結果についてみると、表4に示す通り、発明例1～29は、酸化減量が $61\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下と少なく、耐酸化性が優れていることがわかる。一方、比較例1～6は、酸化減量が $65\sim 220\text{mg}/\text{cm}^2$ と多く、発明例1～29に比較して耐酸化性が劣っていることがわかる。

【0078】

また、表2、表3および表4より、発明例1～29のように、Wが濃化した中間層を有すると酸化減量が $61\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下と少なく、耐酸化性が優れていることがわかる。また、基地中のWの質量比(A)と黒鉛と基地組織の境界部の濃化部のWの質量比(B)の比が、(B)/(A)で1.1以上である発明例2～29は、酸化減量が $55\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下とさらに耐酸化性が良好であることが分かる。また、基地中のSiの質量比(C)と黒鉛と基地組織の境界部の濃化部のSiの質量比(D)の比が、(D)/(C)で1.1以上である発明例3～29は、酸化減量が $45\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下とさらに耐酸化性に優れていることが分かる。

【0079】

さらに、黒鉛と基地組織との境界部にWを含む炭化物を有する黒鉛数が、 1mm^2 当たりの総黒鉛数の5%以上である発明例2～29では、酸化減量が $55\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下であることが分かる。また、黒鉛の単位表面積当たりのWを含む炭化物数が 1×10^4 個/ mm^2 以上である発明例3～29では、酸化減量が $45\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下で耐酸化性に優れている。また、黒鉛の単位表面積当たりのWを含む炭化物の面積率が1%以上である発明例5～29では、酸化減量が $36\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下とさらに良好であることが分かる。

【0080】

Si含有量が4.56～4.78%とほぼ同程度であり、W以外のその他の成分がほぼ同等の発明例3～10では、Wを含有することで酸化減量が低下し、15%を超えると上昇する傾向がみられるため、W含有量としては、後述する常温伸びを確保する観点からも15%以下が適当である。また、W含有量が質量比で0.51～9.56%の範囲にある発明例3～8においては、酸化減量が $45\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下と耐酸化性に優れていることが分かる。さらにW含有量が質量比で1.06～4.83%の範囲にある発明例5～7においては、酸化減量が $28\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下とさらに耐酸化性に優れていることが分かる。よって、W量として、質量比で15%以下(0を含まず)とすれば、酸化減量を減少して、耐酸化性を向上でき、Wを0.5%を超え10%以下とすることが好ましく、Wを1%を超え5%以下とすることが、さらに好ましいことが分かる。

【0081】

次に、2つ目の試験である、昇温、降温速度を3℃/minとして700℃と850℃の間を100回繰返し加熱冷却する条件で耐酸化性を評価した結果について述べる。発明例1～29においては、2つ目の試験の酸化減量は、 $77\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下であり、比較例1～6の $88\sim 289\text{mg}/\text{cm}^2$ に対して酸化減量が小さいことが分かる。また、発明例1～29では酸化減量が、800℃で200hr保持したときの酸化減量(1つ目の試験)の1.06～1.30倍の値になっているのに対して、比較例では1.31～1.65倍と大きくなっている。すなわち、繰返し加熱冷却を受けたときの耐酸化性は、比較例1～6に対して発明例1～29が優れていることが分かる。

【0082】

本発明材において、耐酸化性を発現するメカニズムを考察するために、材料の組織を構成する要素のうち、どの組織要素が優先的に酸化されるか、すなわち酸化の初期状態を調査した。調査に用いた試料は、ダイヤモンド砥粒で鏡面研磨し、有機溶剤で洗浄を行った後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で、常温から 1000°C の高温まで昇温し、10分保持した後、同じく $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で降温したときの材料表面に形成した酸化物をFE-SEMで観察した。その結果を、発明例6について図13に、比較例3について図14に示す。

【0083】

図13より、発明例6では、黒鉛131および黒鉛周囲の基地133の酸化が抑制され殆ど粗大な酸化物が生じていない。共晶セル境界が優先的に酸化(138)しているが、その程度は小さい。黒鉛131は脱炭により、凹みが見られるがこれは、研磨後の酸化試験前の初期状態で表面に黒鉛131が現出していたためであると考えられる。一方、図14より、比較例3では、高Siであり、なおかつCr、Moを含有しているにも関わらず、もともと黒鉛であった場所が優先的に酸化(141)されており、その酸化物の大きさも大きいことが分かる。このことから、発明例6では、黒鉛と基地の境界部にW、Siが濃化した中間層とWを含む炭化物が存在していることにより、Cの拡散が抑制され、外部からの酸素の侵入が起これにくくなっているものと考えられる。

【0084】

このように発明例6と比較例3では、酸化の初期の挙動が全く異なり、発明例6では黒鉛を起点とした酸化の進行が抑制されて、き裂が生じにくいことから、耐酸化性と耐熱き裂性を大幅に改善できると考えられる。

【0085】

【表 4】

表 4 耐酸化性、耐熱き裂性、Ac1変態点、および常温伸びの評価結果

	酸化減量 (mg/cm ²)		Ac1変態点 (°C)	熱き裂寿命 (サイクル)	常温伸び (%)
	800°C×200hr	700°C⇄850°C 繰返し			
発明例1	61	77	769	700	18.9
発明例2	55	60	825	720	14.1
発明例3	45	49	866	740	11.2
発明例4	40	45	869	745	10.0
発明例5	24	28	870	771	9.4
発明例5a	28	30	870	769	5.0
発明例6	19	21	881	863	8.0
発明例6a	21	27	881	850	2.6
発明例7	20	26	879	877	2.5
発明例8	20	26	880	880	1.8
発明例9	19	22	882	880	1.4
発明例10	33	35	879	853	0.8
発明例11	25	27	871	755	8.7
発明例12	23	25	883	841	7.7
発明例13	22	25	877	850	2.4
発明例14	26	29	860	775	8.8
発明例15	28	35	856	779	7.6
発明例16	24	30	855	760	6.0
発明例17	36	40	840	762	12.9
発明例18	17	22	891	782	2.1
発明例19	15	23	901	799	1.8
発明例20	22	28	879	750	4.2
発明例21	26	32	863	864	5.5
発明例22	24	30	862	870	3.3
発明例23	26	32	852	850	2.8
発明例24	22	27	871	889	3.1
発明例25	23	29	866	901	2.2
発明例26	27	33	860	776	14.9
発明例27	28	35	860	792	14.6
発明例28	33	38	856	750	13.2
発明例29	36	38	859	755	13.9
比較例1(FCD450)	150	220	725	285	17.4
比較例2(Hi-SiMo)	91	150	804	421	18.2
比較例3(特許文献1)	74	97	842	671	4.8
比較例4(特許文献2)	117	155	856	669	7.0
比較例5(ニロジストD2)	220	289	-	508	16.6
比較例6(ニロジストD5S)	65	88	-	588	11.5

【0086】

(3) 耐熱き裂性

耐熱き裂性を評価するため、発明例1～29、および比較例1～6から、標点間距離が20mm、標点間の直径が10mmの丸棒試験片を切り出し、この丸棒試験片を電気-油圧サーボ方式の熱疲労試験機にセットして、大気雰囲気中で下限温度を150℃、上限温度を840℃、温度振幅690℃、各1サイクルを7分とした加熱冷却サイクルを繰り返す、この加熱冷却に伴う伸び縮みを機械的に拘束し、拘束率0.25の条件で熱疲労破壊を起こさせ、寿命を調査した。なお、拘束率とは(自由熱膨張伸び-機械的拘束下の伸び)/(自由熱膨張伸び)を表し、例えば、拘束率1.0とは、試験片が例えば150℃から840℃まで加熱されたときに、全く伸びを許さない機械的拘束条件をいう。また拘束

率 0.5 とは、自由膨張伸びが例えば 2 mm 伸びるところを 1 mm の伸びしか許さない機械的拘束条件をいう。実際の自動車エンジン用の排気系部品の拘束率は、加熱冷却に伴う伸びが完全に拘束される拘束率 1.0 ではなく、ある程度、加熱冷却に伴う伸びを許容する 0.1 ~ 0.5 程度になると推定されるため、本実施の形態での熱疲労試験では拘束率を 0.25 と設定した。

【0087】

耐熱き裂性の試験結果を表 4 に示す。表 4 から、発明例 1 ~ 29 は、熱き裂寿命が 700 ~ 901 サイクルと長いことがわかる。一方、比較例 1 ~ 6 は熱き裂寿命が 285 ~ 671 サイクルであり、発明例 1 ~ 29 に比べて短いことがわかる。

【0088】

表 2、表 3 および表 4 より、発明例 1 ~ 29 のように、W が濃化した中間層を有すると、熱き裂寿命は 700 ~ 901 サイクルと長いことが分かる。また、基地中の W の質量比 (A) と黒鉛と基地組織の境界部の濃化部の W の質量比 (B) の比が、 $(B)/(A)$ で 1.1 以上の発明例 2 ~ 29 は、熱き裂寿命が 720 ~ 901 サイクルと長いことが分かる。さらに基地中の Si の質量比 (C) と黒鉛と基地組織の境界部の濃化部の Si の質量比 (D) の比が、 $(D)/(C)$ で 1.1 以上の発明例 3 ~ 29 は、熱き裂寿命が 740 ~ 901 サイクルとより好ましいことが分かる。

【0089】

さらに表 2、表 3 および表 4 より、黒鉛と基地組織との境界部に W を含む炭化物を有する黒鉛数が、 1 mm^2 当たりの総黒鉛数の 5% 以上の発明例 2 ~ 29 は、熱き裂寿命が 720 ~ 901 サイクルと長寿命であることがわかる。また、黒鉛の単位表面積当たりの W を含む炭化物数が 1×10^4 個/ mm^2 以上である発明例 3 ~ 29 では、熱き裂寿命が 740 ~ 901 サイクルと長寿命である。さらに、黒鉛の単位表面積単位面積当たりの W を含む炭化物の面積率が 1% 以上である発明例 5 ~ 29 では、熱き裂寿命が 750 ~ 901 サイクルと、さらに長寿命であることがわかる。

【0090】

Si 含有量が 4.51 ~ 4.78% とほぼ同程度であり、W 以外のその他の成分がほぼ同等の発明例 3 ~ 10 では、W を含有することで耐熱き裂性が向上し、15% を超えるとやや寿命が低下する傾向がみられるため、W 含有量としては、後述する常温伸びを確保する観点からも 15% 以下が適当である。また、W 含有量が質量比で 0.51 ~ 9.56% の範囲にある発明例 3 ~ 8 においては、熱き裂寿命が 740 サイクル以上とさらに耐熱き裂性に優れていることが分かる。さらに W 含有量が質量比で 1.06 ~ 4.83% の範囲にある発明例 5 ~ 7 においては、熱き裂寿命が 769 サイクル以上とさらに耐熱き裂性に優れていることが分かる。よって、W 量として、質量比で 15% 以下 (0 を含まず) とすれば、熱き裂寿命を増加して、耐熱き裂性を向上でき、W を 0.5% を超え 10% 以下とすることが好ましく、W を 1% を超え 5% 以下とすることが、さらに好ましいことが分かる。

【0091】

W 含有量が 1 ~ 5% の範囲にある発明例 5、6、7、11、12、13 のうち、Mo を 0.4 ~ 0.5% 含有している発明例 5、6、7 は、耐熱き裂性が 769 ~ 877 サイクルであり、Mo を含まない発明例 11、12、13 の 755 ~ 850 サイクルよりも優れていることが分かる。これは Mo により高温耐力が改善されたためであると考えられる。さらに W 含有量が 1.02 ~ 1.60% とほぼ同等で、Mo 含有量が 0 (含まず) ~ 5.2% である発明例 5、11、14、15、16 をみると、Mo の増加により耐熱き裂寿命は改善されるが、Mo が 5% を超えるとやや低下する傾向がみられる。したがって、Mo は 5% 以下含有させることがよいことが分かり、好ましくは Mo は 4.5% 以下とすればよいことが分かる。

【0092】

W 含有量が 2.64 ~ 2.95% の範囲にある発明例 6、21、22、23 をみると、Cu 量が増加すると、例えば発明例 22 のように 870 サイクルまで耐熱き裂性がやや改

善する傾向がみられるが、発明例 23 のごとく Cu 量が 6.1% となると 850 サイクルと耐熱き裂性は逆にやや低下することが分かる。よって好ましくは Cu は 6% 以下含有させればよいことが分かる。

【0093】

W 含有量が 3.12~3.33% の発明例 24、25 では、Co の含有によって耐熱き裂性が 889~901 サイクルと、Co を含まない発明例 6 の 863 サイクルに比較して良好であることが分かる。よって好ましくは Co を含有させることがよいことが分かる。しかし、前述したように Co は高価な添加元素のため、コストの面から上限は 5% である。

【0094】

(4) Ac1 変態点

発明例 1~29、および比較例 1~6 から $\phi 5 \times 20$ mm の円柱試験片を加工し、Ac1 変態点を測定した。熱機械分析計（マックサイエンス製 TMA-4000S）を用いて、窒素雰囲気中で 30℃ から 3℃/min の速度で昇温し、Ac1 変態点を読み取った。変態点は図 15 に示すように得られた温度-変位曲線 81 の変曲部に対し接線 82 を引き、その交点の温度を Ac1 変態点 83 とする交線法によって求めた。その結果を表 4 に示す。なお、オーステナイト系球状黒鉛鋳鉄の比較例 5、6 はフェライト系と異なり Ac1 変態を生じないので比較対象とならないことはいうまでもない。

【0095】

表 4 より、発明例 1~29 の中でも Ac1 変態点が 840℃ 以上であると、耐熱き裂性が 740 サイクル以上と高い。比較例 3、4 は Ac1 変態点が 840℃ より高くなっているが、黒鉛が優先的に酸化されるため、耐酸化性、耐熱き裂性は低くなっている。中でも比較例 4 は、耐酸化性が低下したため、耐熱き裂性は低くなっている。

【0096】

Si 含有量が 4.51~4.78% とほぼ同程度であり、W 以外のその他の成分がほぼ同等の発明例 3~10 では、W を含有することで Ac1 変態点は上昇し、W 含有量が 1% を超えると 880℃ 前後では飽和する傾向がみられる。よって Ac1 変態点の観点からは、W 含有量としては、後述する常温伸びを損なわないよう、15% 以下の含有で十分である。

【0097】

(5) 常温伸び

発明例 1~29、および比較例 1~6 から (JIS Z 2201) に基づく 4 号試験片を作製し、アムスラー引張試験機で 25℃ における常温伸び (%) を測定した。その結果を表 4 に示す。常温伸びについては、自動車の排気系部品を想定した場合、常温伸びが 1.8% 未満では、部品としての生産中、エンジンへの配置、組み付けのなど取扱い中、さらには完成品としての自動車の始動時や運転中などに加わる機械的な振動や衝撃等により、き裂や割れを発生させるおそれがあるので、実用上問題のないレベルとして、常温伸びは 1.8% 以上、好ましくは 2.0% 以上を確保することが望ましい。

【0098】

表 4 から、発明例 3~10 において、W 含有量が 15.2% の発明例 10 は、伸びが 0.8% と低く、W 含有量が 14.7% の発明例 9 は常温伸びが 1.4% であり、W 含有量が 9.56% の発明例 8 では常温伸びが 1.8% である。また、W 含有量が、4.83% の発明例 7 では、常温伸びが 2.5% となっている。このように W 含有量は好ましくは 10% 以下、さらに好ましくは 5% 以下とすれば、常温伸び 1.8% 以上を確保できることが分かる。さらに Nb、B についてみると、W 含有量が 1.06~1.66% とほぼ同程度含有している発明例 5、26、27、28、29 を見ると、Nb を含有する発明例 26 は常温伸びが 14.9%、B のみを含有する発明例 27、29 は常温伸びがそれぞれ 14.6%、13.9%、Nb と B を両方含有する発明例 28 は常温伸びが 13.2% と、Nb、B を含有しない発明例 5 の常温伸び 9.4% に対して、向上していることが分かる。

【0099】

さらに $Si + (2/7)W$ に注目すると、発明例 8 の $Si + (2/7)W$ は 7.38 と、8 以下であり、常温伸びが 1.8 % となっている。また、発明例 7 の $Si + (2/7)W$ は 6.00 で、常温伸びは 2.5 %、発明例 19 の $Si + (2/7)W$ は 6.03 で、常温伸びが 1.8 % である。このことから $Si + (2/7)W$ を 8 以下とすれば、常温伸びを 1.8 % 以上、好ましくは、 $Si + (2/7)W$ を 6 以下とすれば、常温伸びを 2.0 % 以上確保できることが分かる。

【0100】

なお、発明例 6 について 400℃ における引張試験を行い、所謂、中温脆化といわれる 400℃ 付近の脆性の調査を行ったところ、400℃ での伸びは 7.0 % であり、常温の伸び 8.0 % に対してやや低下しているものの、実用上全く問題ないレベルであることを確認した。

【実施例】

【0101】

図 16 は、エキゾーストマニホルド 151、ターボチャージャーハウジング 152、触媒ケース 154 を含む排気系部品の斜視図である。エンジン（図示せず）からの排気ガス（矢印 A で示す）をエキゾーストマニホルド 151 で集合させ、排気ガスの運動エネルギーでターボチャージャーハウジング 152 内のタービン（図示せず）を回転させ、このタービンと同軸の圧縮機を駆動して吸入した空気（矢印 B で示す）を圧縮し、高密度の空気をエンジンに供給する（矢印 C で示す）ことにより、エンジンの出力を高めるものである。一方、ターボチャージャーハウジング 152 からの排ガス中の有害物質は、接続部 153 を経由して触媒ケース 154 内の触媒により削減して、消音マフラー 155 を経由して大気中に放出（矢印 D で示す）する。エキゾーストマニホルド 151、ターボチャージャーハウジング 152、接続部 153、および触媒ケース 154 には、排気ガス通路が形成されており、排気ガス通路の主要部肉厚はエキゾーストマニホルド 151 が 2.0 ~ 4.5 mm、ターボチャージャーハウジング 152 が 2.5 ~ 5.5 mm、接続部 153 が 2.5 ~ 3.5 mm、触媒ケース 154 が 2.0 ~ 2.5 mm で、複雑な形状をしている。

【0102】

エキゾーストマニホルド 151 は、型分割（見切り）や造型など鋳造での製造が可能であれば、ターボチャージャーハウジング 152 とエキゾーストマニホルド 151 とを鋳造時に一体としたターボチャージャーハウジング一体エキゾーストマニホルドや、ターボチャージャーハウジング 152 を中間に介在しない場合、触媒ケース 154 とエキゾーストマニホルド 151 を鋳造時に一体とした触媒ケース一体エキゾーストマニホルドとすることもできる。

【0103】

（実施例の部品 1）

図 17 に外観模式図で示すエキゾーストマニホルド 151 を、本発明の耐熱鋳鉄である発明例 6 a の材料組成で鋳造して素材を作製後、鋳放しのまま、切削等の機械加工を実施した。得られたエキゾーストマニホルド 151 には、鋳造時の引け巣、湯廻り不良、ガス欠陥等の鋳造欠陥は発生しておらず、また、機械加工を施しても切削不具合など、何ら問題は生じなかった。なお、図 17 で、151 a は取付フランジ、151 b は枝管、151 c は集合部である。

【0104】

次に、直列 4 気筒で排気量 2000 cc 相当の高性能ガソリンエンジンの排気ガス発生を模した排気シミュレータに、実施例の部品 1 であるエキゾーストマニホルド 151 を組み付け、耐久試験を実施し、き裂発生までの寿命とき裂の発生状況を調査した。試験条件としては、加熱 10 分、冷却 10 分を 1 サイクルとする加熱冷却サイクルを 1000 サイクルを目標に実施し、エキゾーストマニホルド 151 に貫通するき裂が発生した時点で試験を中止した。耐久試験での全負荷時の排気ガス温度は、エキゾーストマニホルド 151 の出口温度で 920℃ であった。この条件下でのエキゾーストマニホルド 151 の表面温度は、エキゾーストマニホルド 151 の集合部 151 c で約 840℃ であった。

【0105】

耐久試験の結果、実施例の部品1であるエキゾーストマニホルド151は890サイクルで、図17に示すように、枝管151bと取付フランジ部151aの境界部にき裂17が発生したが、き裂の程度は極微小なものであった。特に高温の排気ガスが通過する集合部151cにおいてもき裂は発生せず、部品全体で酸化の進行も少なく、優れた耐久性および信頼性を有することが確認された。

【0106】

(実施例の部品2)

実施例の部品2として、上記実施例の部品1と同一形状のエキゾーストマニホルドを、熱処理を施した以外は、実施例の部品1と同様に、本発明の耐熱鋳鉄である発明例6の材料組成で作製した。熱処理は900℃で3時間保持後、炉冷するフェライト化焼鈍を行った。得られたエキゾーストマニホルドには、鑄造欠陥は発生しておらず、熱処理による変形等の不具合や機械加工での不具合はなく何ら問題は生じなかった。実施例の部品2のエキゾーストマニホルドを排気シミュレータに組み付け、実施例の部品1と同一条件で耐久試験を実施した。耐久試験での排気ガス温度、エキゾーストマニホルドの表面温度は、実施例の部品1と同様であった。耐久試験の結果、実施例の部品2のエキゾーストマニホルドには952サイクルで、実施例の部品1と同じ部位に、同じ程度の極微小なき裂が発生した。なお、高温の排気ガスが通過する集合部にはき裂は発生せず、部品全体で酸化は殆ど進行しおらず、優れた耐久性と信頼性を有することが確認された。

【0107】

(比較例の部品1)

比較例として、材料組成を比較例3の特許文献1に開示の耐熱球状黒鉛鋳鉄の組成とし、熱処理温度を940℃とした以外は、上記実施例の部品1と同一形状のエキゾーストマニホルドを、鑄造、熱処理、機械加工したエキゾーストマニホルド151を排気シミュレータに組み付け、実施例の部品1と同一条件で耐久試験を実施した。エキゾーストマニホルド151には、鑄造欠陥や、熱処理および機械加工での不具合はなかった。耐久試験での排気ガス温度、エキゾーストマニホルドの表面温度は、実施例の部品1と同様であった。耐久試験の結果、比較例の部品1のエキゾーストマニホルド151には、435サイクルで、図18に外観模式図で示すように、高温の排気ガスが通過する集合部151cと、実施例の部品1と同じ部位の枝管151bと取付フランジ部151aの境界部に、実施例の部品1と比較して大きなき裂18が発生した。また、集合部151cを主体に、部品全体で酸化が進行していた。

【0108】

(比較例の部品2)

比較例として、材料組成を比較例6のオーステナイト系球状黒鉛鋳鉄のニレジストD5Sの組成とし、910℃で4時間保持後、空冷する熱処理を施した以外は、上記実施例の部品1と同一形状のエキゾーストマニホルドを、鑄造、熱処理、機械加工したエキゾーストマニホルド151を排気シミュレータに組み付け、実施例の部品1と同一条件で耐久試験を実施した。エキゾーストマニホルド151には、鑄造欠陥や、熱処理および機械加工での不具合はなかった。耐久試験での排気ガス温度、エキゾーストマニホルドの表面温度は、実施例の部品1と同様であった。耐久試験の結果、比較例の部品2のエキゾーストマニホルド151には、558サイクルで、図19に外観模式図で示すように、実施例の部品1と同じ部位の枝管151bと取付フランジ部151aの境界部に、実施例の部品1と比較して大きなき裂19が発生した。また、部品全体で酸化が進行していたが、酸化の程度は、比較例の部品1よりも僅かで、実施例の部品1、2と同等か若干多かった。

【0109】

(比較例の部品3、4)

さらに、比較例として、材料組成と熱処理条件を、実施の形態での比較例2(Mo含有高Si(Hi-SiMo)球状黒鉛鋳鉄)、および比較例5(オーステナイト系球状黒鉛鋳鉄のニレジストD2)と同一とし、それ以外は、実施例の部品1と同一形状、同一条件

でエキゾーストマニホールドを作製して耐久試験を実施した。前者を比較例の部品 3、後者を比較例の部品 4 とした。何れのエキゾーストマニホールドにも、鑄造欠陥や、熱処理および機械加工での不具合はなく、耐久試験での排気ガス温度、エキゾーストマニホールドの表面温度は、実施例の部品 1 と同様であった。表 5 に比較例の部品 3、4 の耐久試験結果のうち、き裂発生までの寿命（サイクル数）を、上述した実施例の部品 1、2、および比較例の部品 1、2 の結果とあわせて示す。表 5 から、実施例の部品 1、2 は、何れも比較例の部品 1～4 に比べ、約 1.5 倍～5 倍寿命が長いことが分かった。

【0110】

上記の通り、本発明の耐熱鑄鉄からなるエキゾーストマニホールドは、耐酸化性と耐熱き裂性に優れ、従来の高 Si フェライト系球状黒鉛鑄鉄からなるエキゾーストマニホールドより格段に長寿命で、さらにはオーステナイト系球状黒鉛鑄鉄からなるエキゾーストマニホールドを上回る寿命を有することが確認された。以上のことから、本発明の耐熱鑄鉄は、従来のオーステナイト系球状黒鉛鑄鉄やステンレス鑄鋼などの高級材料からの代替が可能となり、耐熱性が要求される、例えば自動車エンジン用の排気系部品を、製造コストを安価に維持して、かつこれを容易に製造することが可能である。

【0111】

【表 5】

表 5 エキゾーストマニホールドの耐久試験結果

	き裂発生までの寿命（サイクル数）
実施例の部品 1（発明例 6a）	890
実施例の部品 2（発明例 6）	952
比較例の部品 1（特許文献 1）	435
比較例の部品 2（ニロジスト D5S）	558
比較例の部品 3（Hi-SiMo）	203
比較例の部品 3（ニロジスト D2）	492

【0112】

なお、実施の形態および実施例では自動車エンジン用の排気系部品に限定して説明したが、本発明の耐熱鑄鉄は、耐酸化性、耐熱き裂性に優れているため、シリンダブロック、シリンダヘッド、ピストン、ピストンリング等のエンジン部品、焼却炉用や熱処理炉用の炉床や台車等の燃焼炉用部品、さらに、ディスクブレーキロータ等の摺動部品など、耐酸化性や耐熱き裂性が要求される部品にも適用が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0113】

- 【図 1】本発明材の黒鉛とその周囲の組織を示す模式図である。
- 【図 2】従来材の黒鉛とその周囲の組織を示す模式図である。
- 【図 3】発明例 6 の光学顕微鏡によるマイクロ組織写真である。
- 【図 4】比較例 3 の光学顕微鏡によるマイクロ組織写真である。
- 【図 5】発明例 6 の黒鉛と基地組織との境界部の FE-SEM によるマイクロ組織写真である。
- 【図 6】比較例 3 の黒鉛と基地組織との境界部の FE-SEM によるマイクロ組織写真である。
- 【図 7】発明例 6 の黒鉛と基地組織との境界部の FE-TEM による高分解能像写真である。
- 【図 8】発明例 6 の X 線回折結果を示す図である。
- 【図 9】発明例 6 の黒鉛と基地組織との境界部の Si、W、Mo、Fe の濃度分布を示す図である。
- 【図 10】比較例 3 の黒鉛と基地組織との境界部の Si、W、Mo、Fe の濃度分布を示す図である。
- 【図 11】（a）は発明例 6 の黒鉛、炭化物、等を立体的に現出した FE-SEM による写真であり、（b）は炭化物測定領域 S2 を抽出した拡大写真である。

【図12】黒鉛の単位表面積当たりのWを含む炭化物の数と面積率を求める方法を説明する模式図であり、(a)は模式平面図、(b)は模式断面図である。

【図13】発明例6の材料表面の酸化の初期状態を調査したFE-SEMによるマイクロ写真であり、(b)は(a)の拡大写真である。

【図14】比較例3の材料表面の酸化の初期状態を調査したFE-SEMによるマイクロ写真であり、(b)は(a)の拡大写真である。

【図15】Ac1変態点の読み取り方法を示す図である。

【図16】エキゾーストマニホールド、ターボチャージャーハウジング、触媒ケースを含む排気系部品の斜視図である。

【図17】実施例の部品1のエキゾーストマニホールドの耐久試験後の外観模式図である。

【図18】比較例の部品1のエキゾーストマニホールドの耐久試験後の外観模式図である。

【図19】比較例の部品2のエキゾーストマニホールドの耐久試験後の外観模式図である。

【符号の説明】

【0114】

11、21、31、41、51、61、71、91、101、111、131：黒鉛
12、52、72、92：中間層
13、23、33、43、53、63、73、93、103、113、133、143
：基地

14、54、114：黒鉛と基地との境界部のWを含む炭化物

15、55：基地中のWを含む炭化物

16、56：粒界のWを含む炭化物

17、27、57：粒界

38、48：共晶炭化物

39：炭化物

81：温度-変位曲線

82：接線

83：Ac1変態点

111a：黒鉛表面

138：共晶セル境界だった箇所に生成した酸化物

141：黒鉛だった箇所に生成した酸化物

149：マイクロシュリンケージ

151：エキゾーストマニホールド

151a：取付フランジ

151b：枝管

151c：集合部

152：ターボチャージャーハウジング

153：接続部

154：触媒ケース

155：消音マフラー

17、18、19：き裂

F：表面

G：酸化性ガス

V：鉛直方向

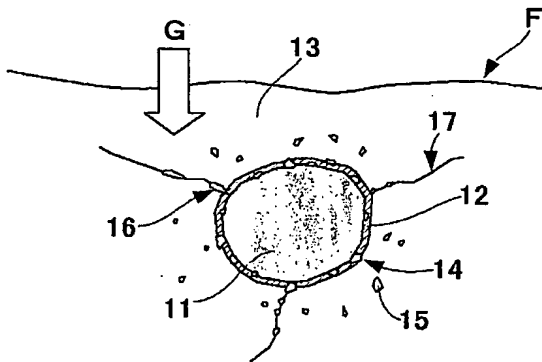
Gr：重心位置

S1：黒鉛の投影2次元画像

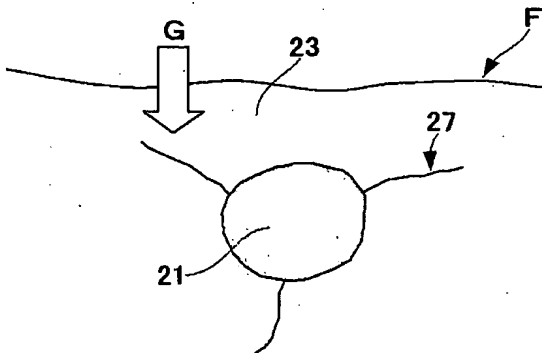
S2：炭化物測定領域

【書類名】図面

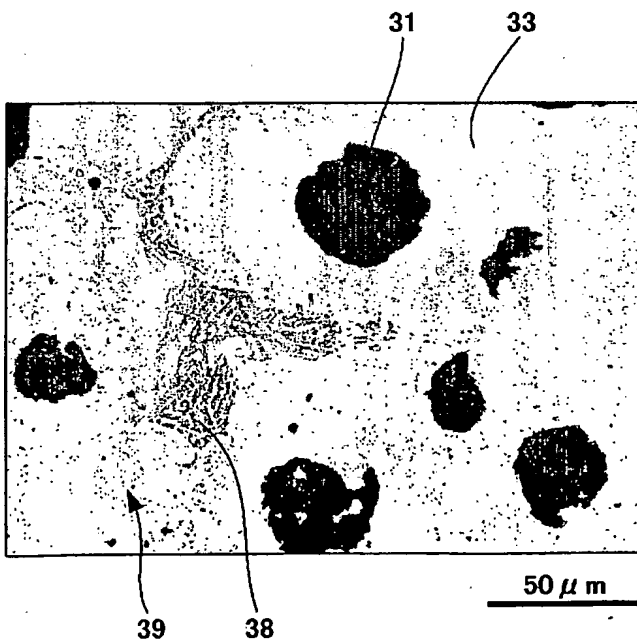
【図1】



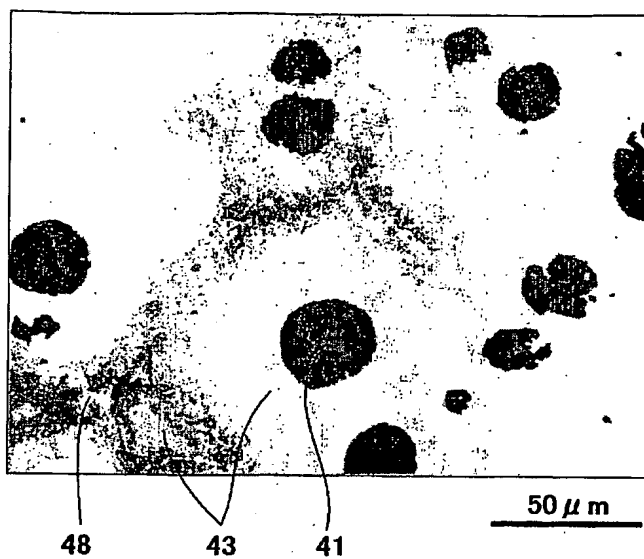
【図2】



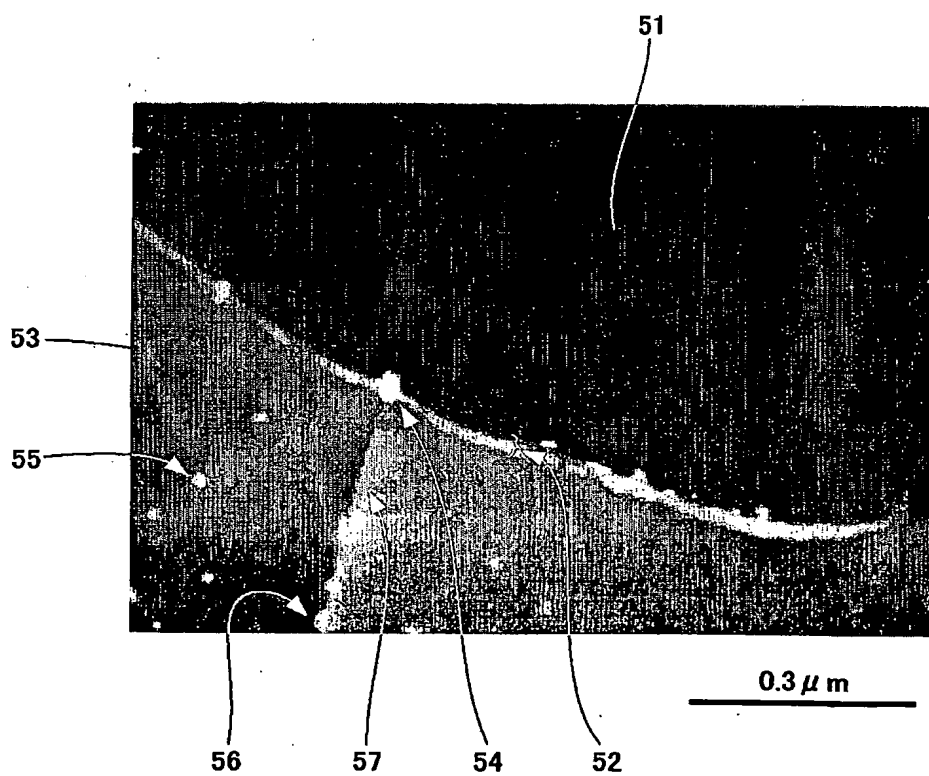
【図3】



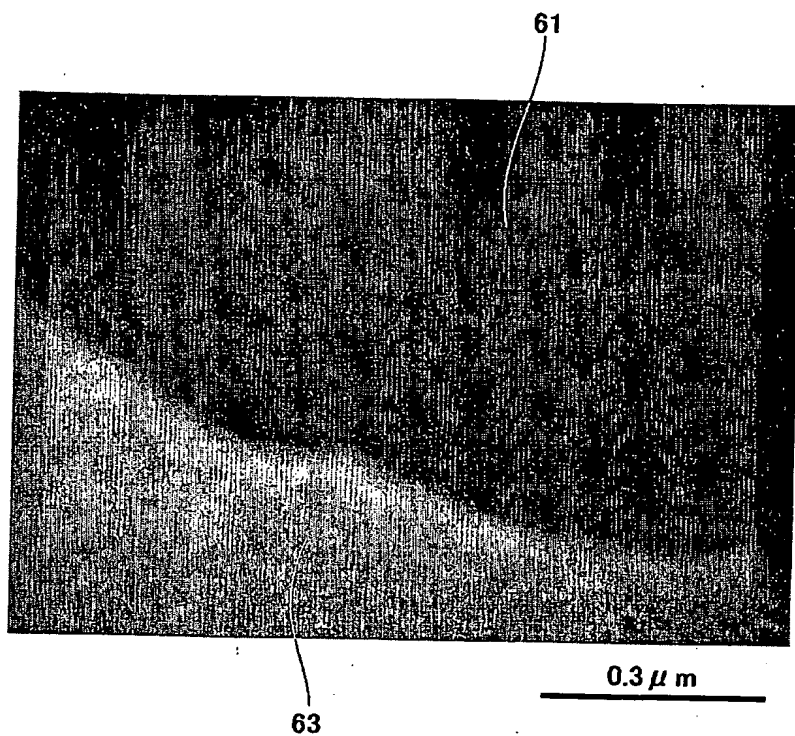
【図4】



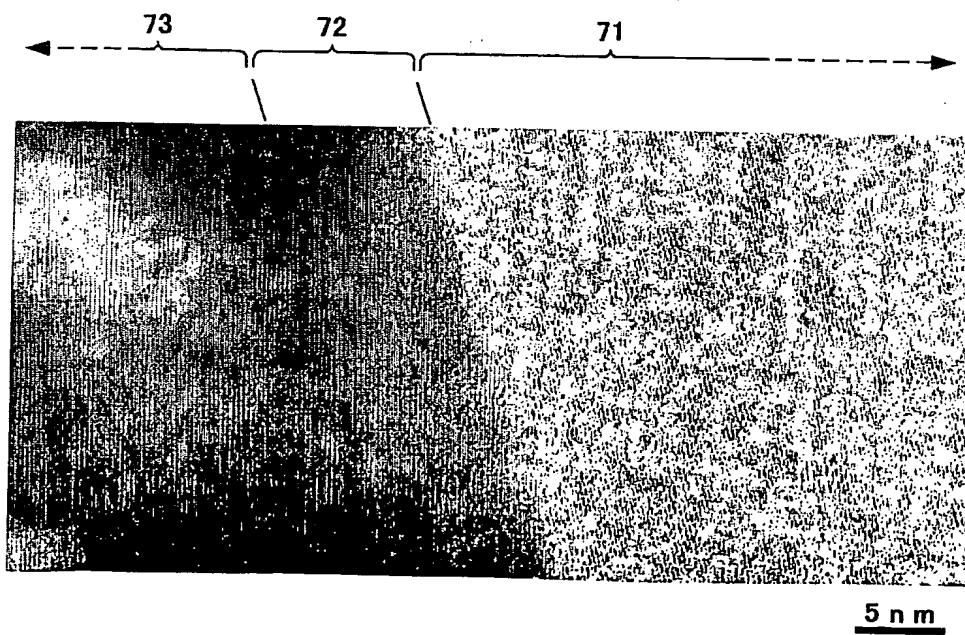
【図5】



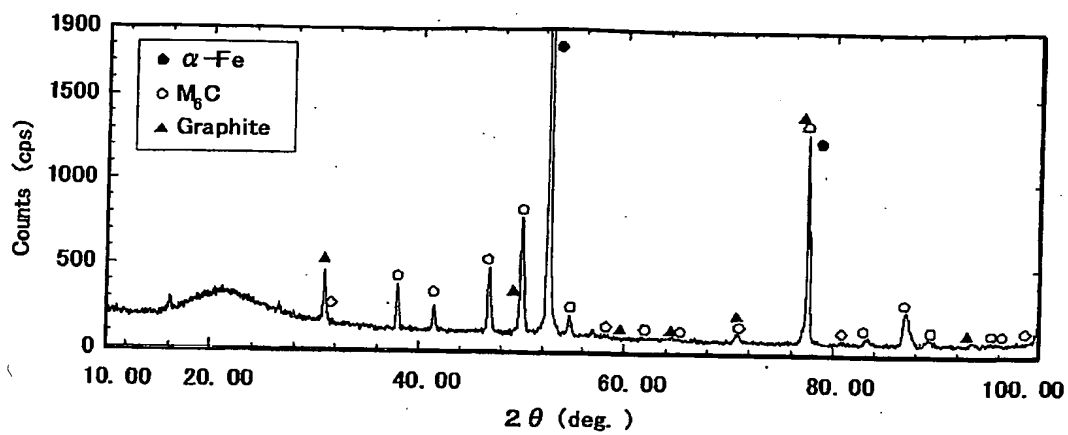
【図 6】



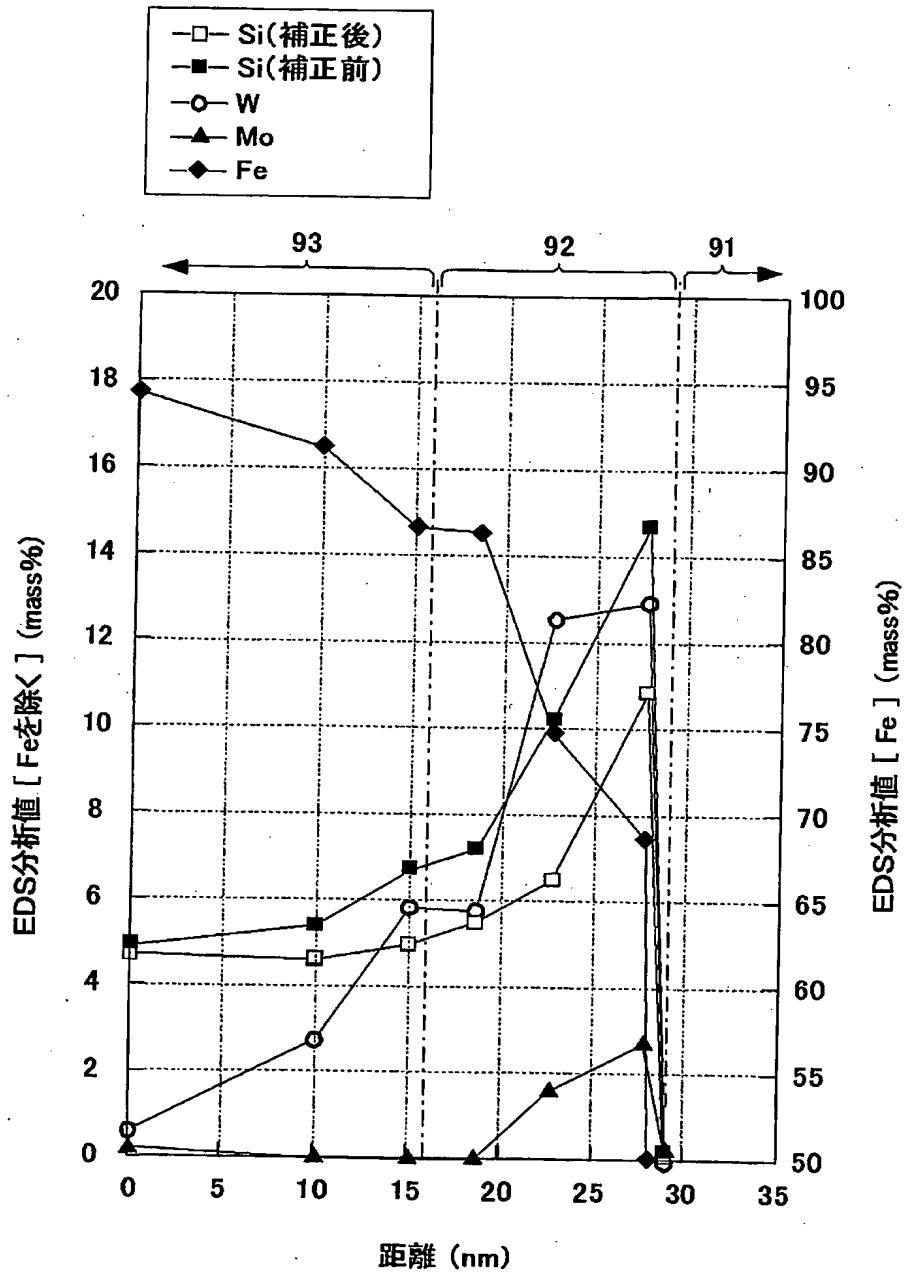
【図 7】



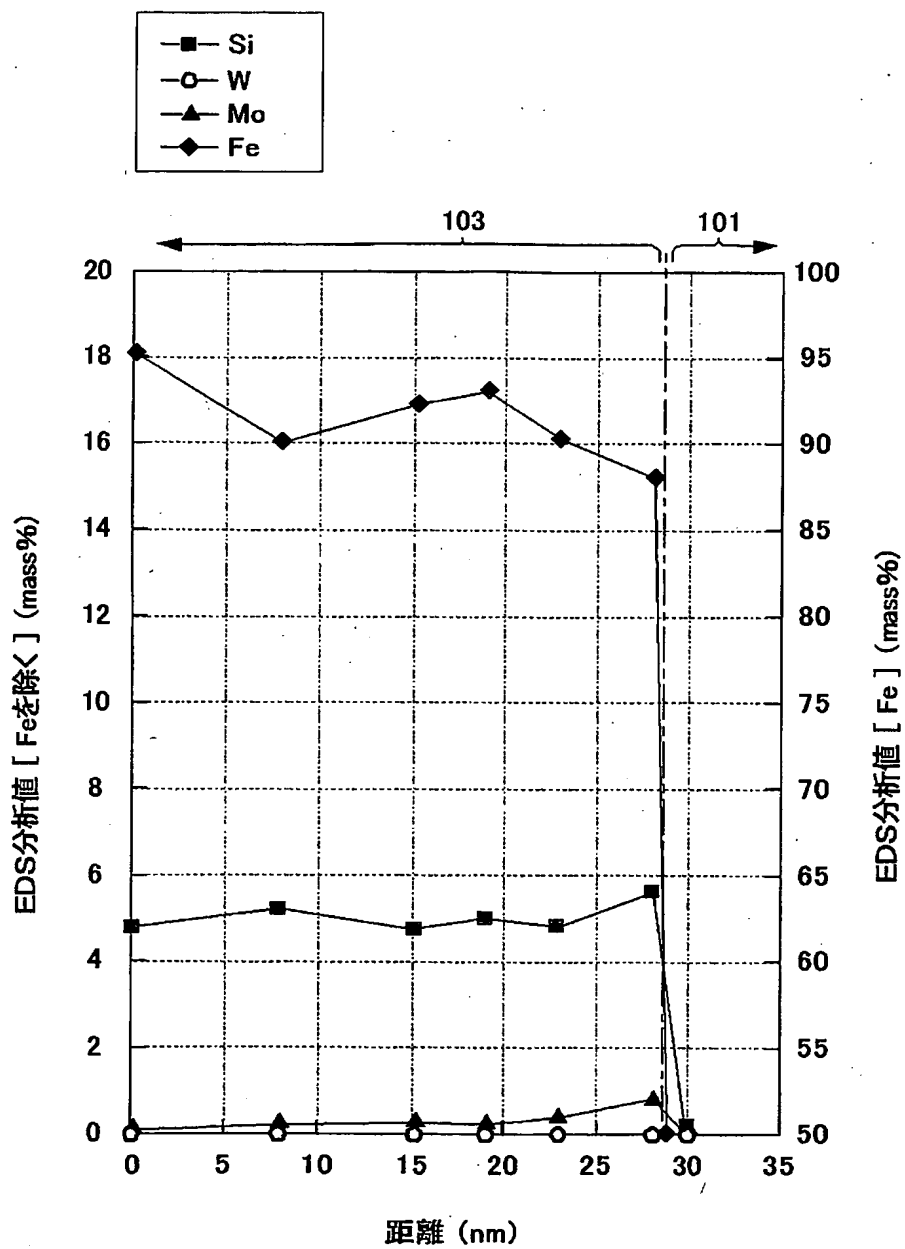
【図 8】



【図 9】

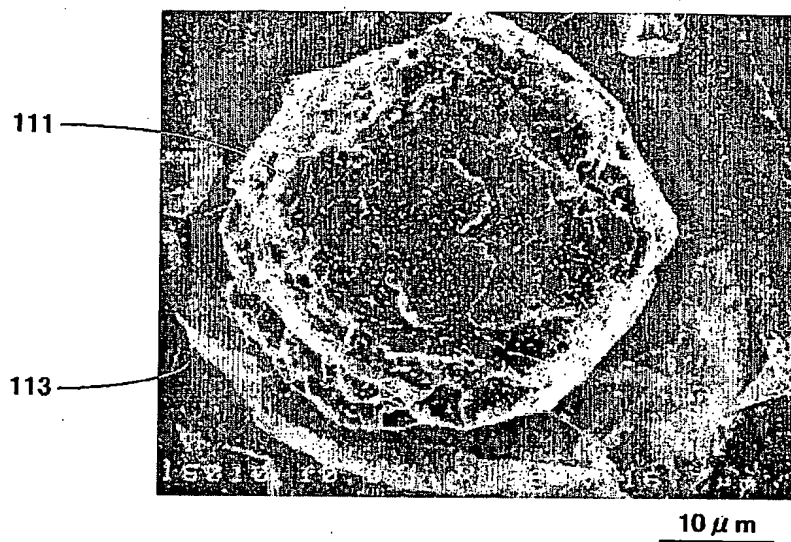


【図10】

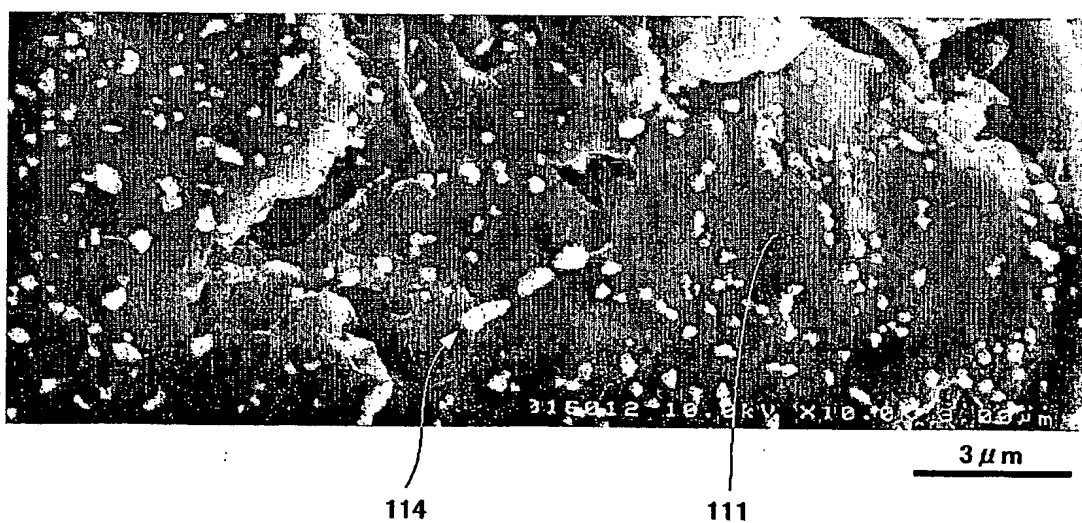


【図11】

(a)

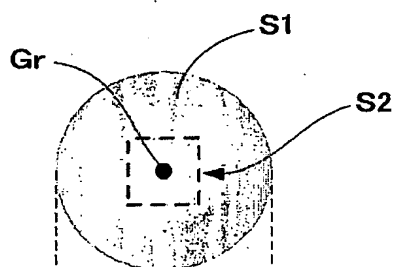


(b)

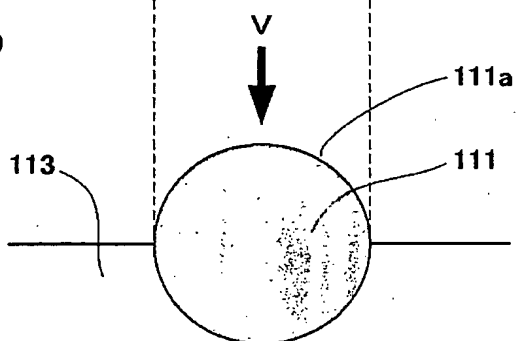


【図12】

(a)

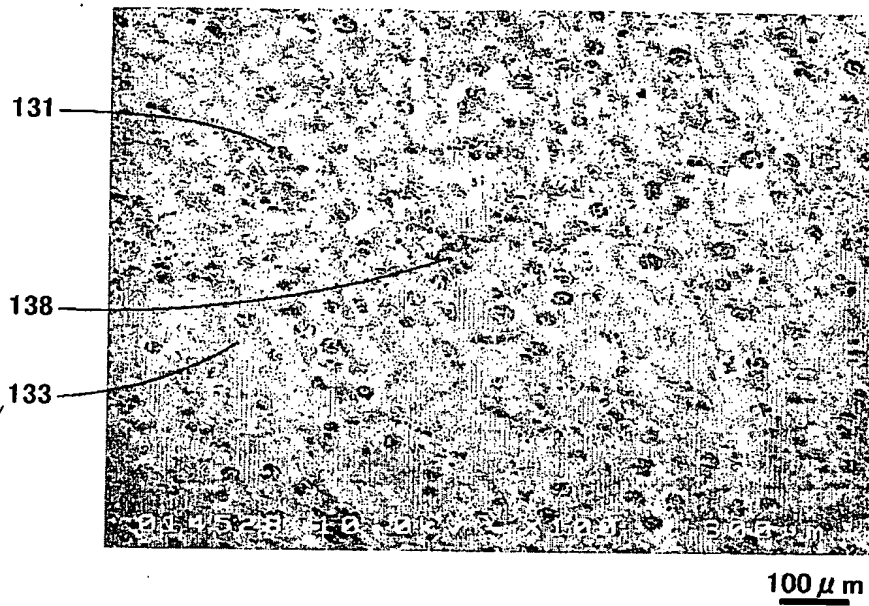


(b)

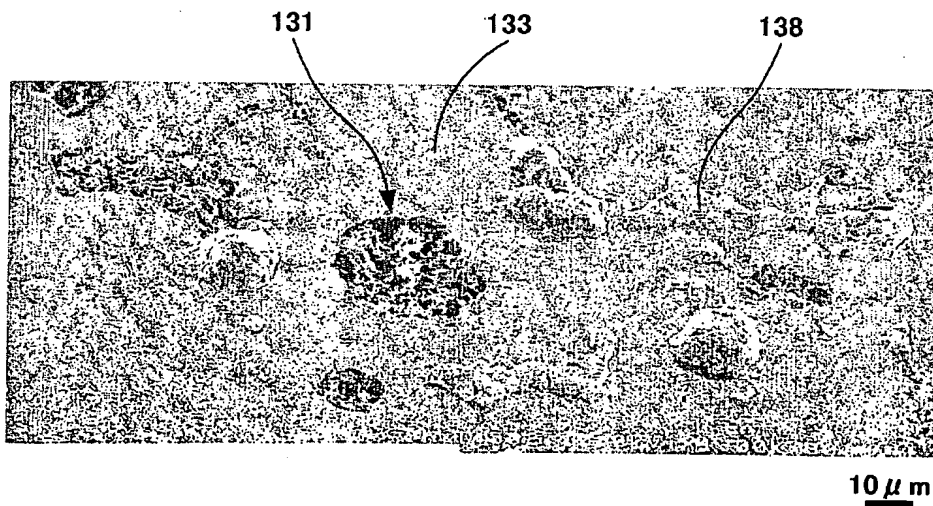


【図 13】

(a)

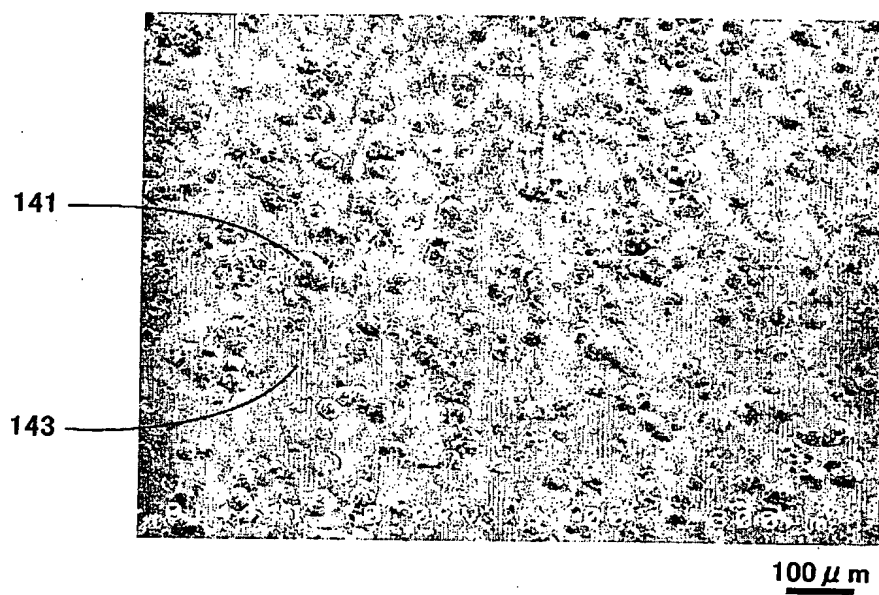


(b)

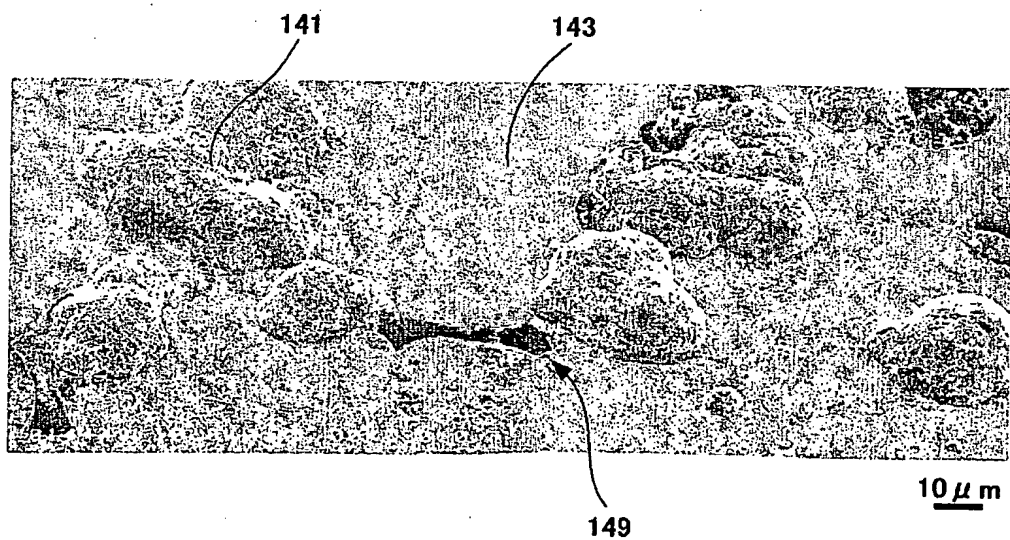


【図 14】

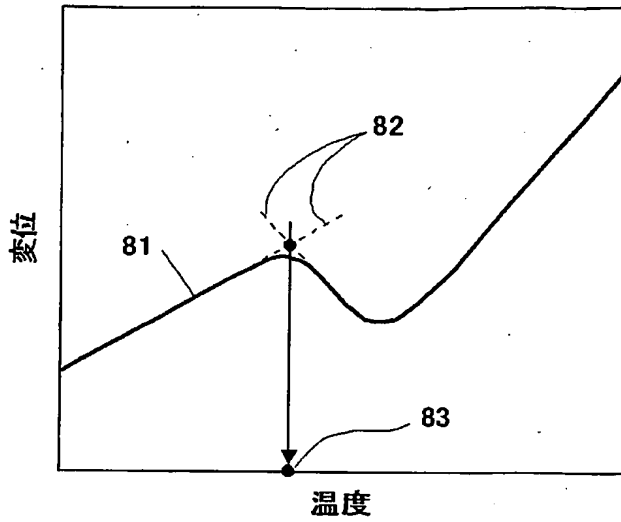
(a)



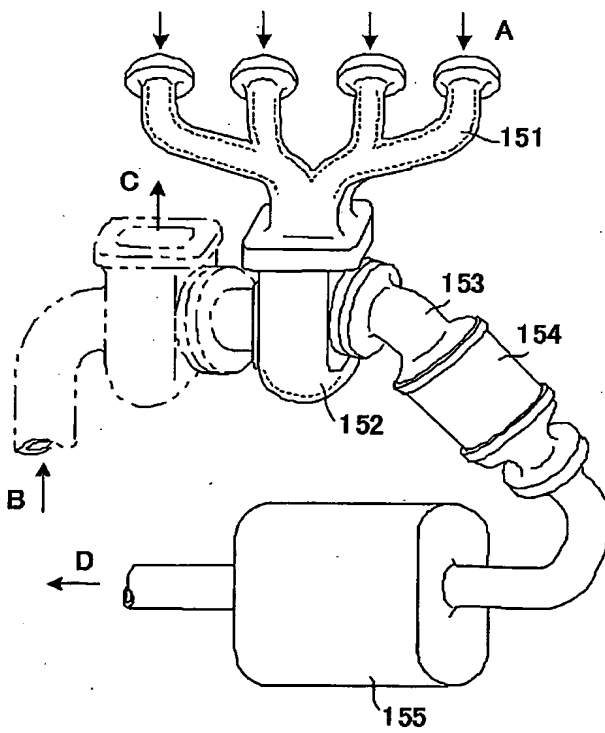
(b)



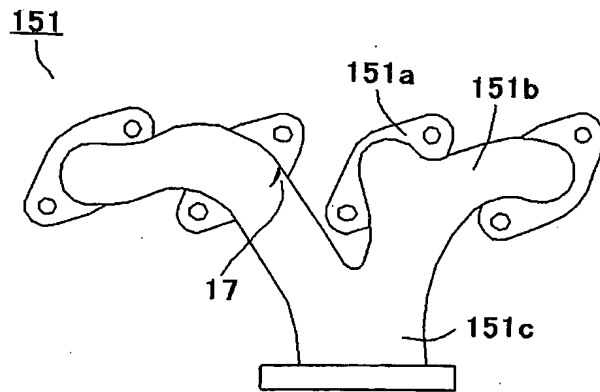
【図 15】



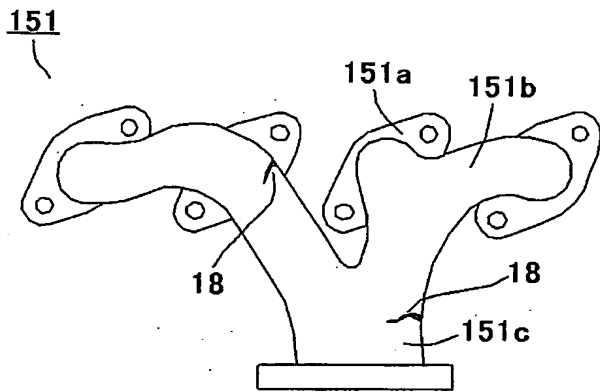
【図 16】



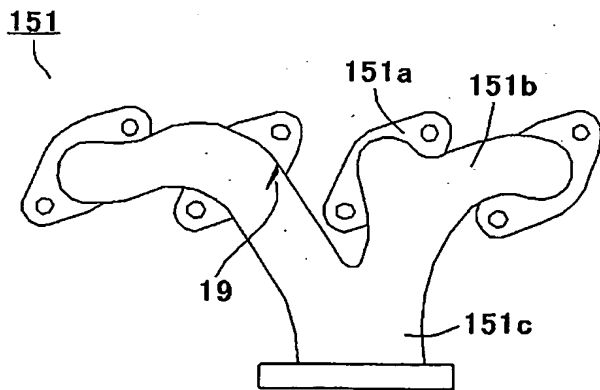
【図 17】



【図 18】



【図 19】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 耐酸化性、耐熱き裂性に優れ、耐熱性を要求される、例えば自動車エンジン用の排気系部品を、安価にかつ容易に製造することが可能な耐熱鑄鉄を提供する。

【解決手段】 黒鉛を含有する鑄鉄において、質量比で、W:15%以下(0を含まず)含んでなり、黒鉛と基地組織との境界部に、Wが濃化した中間層を生成させ、好ましくはFE-TEM・EDS(エネルギー分散型X線分析法)による基地中のWの質量比(A)と前記中間層のWの質量比(B)との比(B)/(A)を1.1以上とし、あるいは前記境界部にWを含む炭化物を有する黒鉛の数を、1mm²当たりの総黒鉛数の5%以上とした耐熱鑄鉄、およびそれかなる排気系部品。

【選択図】

図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-060440
受付番号	50400357377
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成16年 3月 5日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 3月 4日

特願2004-060440

出願人履歴情報

識別番号

[000005083]

1. 変更年月日

1999年 8月16日

[変更理由]

住所変更

住所

東京都港区芝浦一丁目2番1号

氏名

日立金属株式会社